LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

LE MOUVEMENT BROWNIEN ET LA FORMULE D'EINSTEIN

Par M. J. DUCLAUX.

Sommaire. — Le problème du mouvement brownien d'une particule au sein d'un liquide visqueux est considéré comme résolu par la formule d'Einstein. Cependant la signification de cette formule est autre. Elle résulte d'une combinaison entre le principe d'équipartition de l'énergie et l'hydrodynamique, et ne suppose pas la nature moléculaire du liquide. Ce n'est donc pas en réalité une formule du mouvement brownien. La relation qu'elle établit semble être un cas particulier d'une loi générale, d'après laquelle la trajectoire moyenne d'une particule, ou sa position moyenne d'équilibre, est indépendante de la présence et de la nature du liquide environnant. La véritable formule du mouvement brownien sera celle qui donnera la viscosité d'un liquide en fonction de sa constitution moléculaire. Les vérifications expérimentales connues de la formule d'Einstein sont incomplètes par leur principe, et ne permettent pas de conclure à l'exactitude de la théorie du mouvement brownien.

1. — Einstein a montré que le déplacement d'une particule au sein d'un liquide, sous l'influence du mouvement moléculaire thermique, était donné par la relation

$$\overline{x}^2 = \frac{2RT}{Nw} t, \qquad (1)$$

dans laquelle $\overline{x}^2$ est le carré moyen du déplacement suivant un axe quelconque Ox pendant le temps t, la viscosité du liquide intervenant par le coefficient w qui représente la résistance visqueuse du liquide au mouvement de la particule avec la vitesse unité.

Lorsque la particule est une sphère de rayon a, on a, d'après une formule de Stokes,

$$w = 6\pi a \eta,$$

et la formule d'Einstein prend la forme généralement utilisée

$$\overline{x}^2 = \frac{RT}{N} \frac{t}{3\pi a \eta}, \qquad (2)$$

dans laquelle la nature du liquide intervient uniquement par son coefficient de viscosité η. On a toujours considéré cette formule comme la formule caractéristique du mouvement brownien, et c'est principalement par son intermédiaire que la théorie moléculaire de ce mouvement a été vérifiée.

Cependant l'application de la formule de Stokes n'est pas sans inconvénient, comme on l'a déjà fait remarquer, car elle est fondée sur des raisonnements hydrodynamiques certainement inapplicables. Ces raisonnements, en effet, admettent un mouvement permanent et négligent les accélérations. Ils admettent aussi un mouvement régulier d'ensemble de toute la masse liquide; ces conditions sont tout à fait différentes de celles que réalise le mouvement essentiellement discontinu d'une particule au sein d'un liquide sous l'influence du mouvement moléculaire.

La formule générale (1), applicable à des particules de forme quelconque, ne renferme pas explicitement le coefficient de viscosité et paraît ainsi échapper à cette critique. Mais le coefficient w ne peut pas avoir d'autre sens que son sens hydrodynamique, sans quoi il ne représente plus rien. Il doit donc lui-même se réduire à une fonction des dimensions géométriques de la particule et du coefficient de viscosité. Celui-ci intervient donc aussi dans la formule générale.

2. — Un progrès notable, au point de vue de la rigueur de la théorie, consisterait à faire disparaître de la formule d'Einstein tout coefficient représentant, directement ou indirectement, la viscosité hydrodynamique du liquide.

On y arrive très simplement en étudiant le mouvement d'une particule sous la double influence du mouvement brownien et de la pesanteur. On a toujours admis que le mouvement brownien horizontal d'une particule était indépendant de son mouvement de chute, et aussi que celui-ci était indépendant du mouvement horizontal. Bien que cette indépendance soit à la base de nombreux calculs théoriques [1], il ne semble pas qu'on en ait développé toutes les conséquences.

Pour obtenir la trajectoire moyenne des particules, il suffit d'éliminer le temps t entre l'équation d'Einstein, écrite en coordonnées polaires

$$\overline{r}^2 = \overline{x}^2 + \overline{y}^2 = \frac{4RT}{N\varpi}\,t$$

et l'équation qui donne la chute verticale

$$z = \frac{vg(D-d)t}{\varpi},$$

équation dans laquelle D et d sont les poids spécifiques de la particule et du liquide dans lequel elle flotte, v étant son volume.

Nous obtenons ainsi

$$\overline{r}^2 = \frac{4RT}{Nvg(D-d)}\,\overline{z}. \tag{3}$$

C'est l'équation d'un paraboloïde de révolution à axe vertical. Le liquide ne figure dans les paramètres de ce paraboloïde que par sa densité; le coefficient de viscosité a disparu. Nous allons chercher la signification de ce paraboloïde.

3. — Imaginons un milieu continu, *non moléculaire, sans viscosité*, et de poids spécifique d. Portons-y en un point quelconque la particule et abandonnons-là à elle-même. Si elle n'avait pas de vitesse propre à ce moment, elle tomberait avec une vitesse uniformément accélérée puisque le liquide est sans viscosité. La loi de chute serait

$$z = \frac{g}{2}\,\frac{D-d}{D}\,t^2. \tag{4}$$

Mais, au moment où nous l'abandonnons, la particule a, par suite du principe d'équipartition de l'énergie, une certaine vitesse (moyenne) V donnée par la relation

$$\frac{1}{2}vDV^2 = \frac{3}{2}\,\frac{RT}{N}. \tag{5}$$

Cette vitesse ayant une direction quelconque, chaque particule suivra une trajectoire différente : nous pouvons définir une trajectoire moyenne. En ce qui concerne la chute verticale, nous voyons immédiatement qu'elle est encore donnée par la formule (4), par suite de la compensation entre les vitesses initiales ascendantes et descendantes, toutes les directions initiales ayant la même probabilité.

Pour le mouvement horizontal nous aurons, en appelant r la distance, au temps t, à la verticale du point de chute, la vitesse initiale faisant avec cette verticale l'angle α :

$$r = Vt\sin\alpha, \qquad r^2 = V^2t^2\sin^2\alpha.$$

La probabilité pour que l'angle α soit compris entre α et $(\alpha + d\alpha)$ étant $1/2\sin\alpha d\alpha$, nous aurons en prenant la moyenne

$$\overline{r}^2 = \frac{V^2t^2}{2}\int_0^{\pi}\sin^2\alpha.\sin\alpha\,d\alpha = \frac{2}{3}V^2t^2. \tag{6}$$

L'élimination du temps entre les équations (4) et (6) donne, en tenant compte de (5)

$$r^2 = \frac{4RT}{Nvg(D-d)}\,z. \tag{7}$$

Cette équation est identique à l'équation (3). Le mouvement moyen de la particule est donc le même dans les deux cas.

4. — Avant d'aller plus loin, nous remarquerons que la formule (3) ne renferme aucune hypothèse de plus que celle d'Einstein. Il est vrai que, pour l'en déduire, nous avons fait appel à la résistance hydrodynamique du liquide, représentée par le facteur w. Mais la formule d'Einstein faisait elle-même appel à cette résistance et la représentait de la même manière.

Non seulement nous n'avons introduit aucune hypothèse nouvelle, mais la formule que nous avons obtenue doit être considérée comme plus satisfaisante que celle d'Einstein puisqu'elle est justement, à la fin du calcul, débarrassée de ce terme de viscosité sujet à des objections. Elle est d'ailleurs tout aussi générale, car en suivant la marche inverse on en déduit immédiatement la formule d'Einstein. Le mouvement paraboloïde étant connu, si l'on connaît le mouvement de chute (indépendant en moyenne du mouvement brownien et déterminé par le facteur w) on en déduit immédiatement le mouvement brownien horizontal. Un seul cas particulier reste en dehors, le cas où la particule et le liquide ont *rigoureusement* le même poids spécifique; mais il est évidemment irréalisable, et on le ferait rentrer dans la règle en le considérant comme un cas limite.

5. **Élimination de la densité.** — Dans les équations (3) et (7) les propriétés du liquide n'interviennent que par sa densité, et dans les deux cas par l'intermédiaire du principe d'Archimède. Pour simplifier la discussion, il est plus simple de supprimer cette densité. Pour cela, nous remarquerons que la différence des densités D et d est multipliée par l'accélération g de la pesanteur. Il revient au même de supposer la densité du liquide nulle, et d'opérer en un lieu où cette accélération sera multipliée par le facteur $(D-d)/D$. De cette manière

notre liquide de poids spécifique *d*, *non moléculaire et sans viscosité*, devient simplement le *vide*. L'identité des équations (3) et (7) prend alors le sens suivant : la particule a la même trajectoire moyenne, soit dans le liquide réel sous l'influence du mouvement brownien, soit dans le vide. Bien entendu, la vitesse avec laquelle cette trajectoire est parcourue est différente dans les deux cas. Elle est constante en moyenne dans le liquide réel, uniformément accélérée dans le vide.

6. — Nous avons vu plus haut (§ 4) que la formule (3,7) donnant le paraboloïde moyen de chute est équivalente à la formule d'Einstein. Celle-ci donc à son tour exprime simplement le fait que la trajectoire moyenne de la particule est la même dans le liquide et dans le vide.

Si nous réfléchissons à la méthode par laquelle nous avons obtenu l'équation (7) nous verrons qu'elle est fondée uniquement sur le principe d'équipartition *appliqué à la particule, mais non aux molécules du liquide*. La nature moléculaire du liquide n'intervient donc pas.

D'autre part, la formule d'Einstein ne diffère de la formule (3) que parce qu'elle contient le coefficient de viscosité η. Ce coefficient a un sens purement hydrodynamique et ne suppose aucunement la nature moléculaire du liquide. Ainsi, la formule d'Einstein est indépendante de la nature moléculaire du liquide.

Il suit de là cette conséquence curieuse que *la formule d'Einstein n'est pas une formule du mouvement brownien*. Ce que l'on a toujours appelé mouvement brownien, c'est le mouvement de trépidation d'une particule suspendue au sein d'un liquide. Or ce mouvement est strictement une conséquence de la nature moléculaire du liquide. Il ne peut donc pas être représenté par la formule d'Einstein qui a un sens tout différent, et qui exprime justement les propriétés du mouvement qui sont indépendantes de cette nature moléculaire.

7. **Généralisation.** — Cette indépendance des formules du mouvement brownien, par rapport aux propriétés du liquide (autres que son poids spécifique que nous pourrons toujours éliminer par le même artifice consistant à modifier la pesanteur) se retrouve dans d'autres cas.

Dans la répartition en hauteur des grains d'une émulsion, le liquide n'intervient que par son poids spécifique. La répartition serait la même dans le vide avec une pesanteur convenable, ou dans un milieu non moléculaire de même densité.

L'élongation moyenne d'un pendule, sous l'influence du mouvement brownien, ou la rotation moyenne d'un miroir suspendu à un fil de torsion, présente exactement les mêmes caractères. Aucune des formules s'appliquant à ces phénomènes n'est, plus que la formule d'Einstein, une formule du mouvement brownien; mais simplement une application du principe d'équipartition à la particule.

8. — La généralisation de ces faits ouvre des perspectives curieuses. Il semble qu'on pourrait condenser toutes les formules actuelles du mouvement brownien en un principe unique : *la présence d'un liquide ou fluide de constitution moléculaire ne change pas la forme de la trajectoire moyenne d'une particule*, mais seulement la vitesse avec laquelle cette trajectoire est parcourue. Elle ne change pas les positions moyennes d'équilibre. J'ai tenté une démonstration générale de ce principe, mais j'ai été immédiatement arrêté par des difficultés mathématiques Il constituerait une synthèse remarquablement simple des divers énoncés actuels.

De plus il permettrait de retrouver avec une extrême simplicité les formules fondamentales. Par exemple, si on l'admet, la trajectoire moyenne d'une particule doit être représentée par la formule

$$\overline{r}^2 = \frac{4RT}{N\varphi g(D-d)}\, z. \qquad (3)$$

D'autre part, le mouvement vertical se faisant d'après la loi de chute

$$z = \frac{Vg(D-d)}{\omega}\, t,$$

on voit en éliminant z entre ces deux formules que l'on doit avoir

$$\overline{r}^2 = \frac{4RT}{N\omega}\, t \qquad \text{ou} \qquad \overline{x}^2 = \overline{y}^2 = \frac{2RT}{N\omega}\, t.$$

Nous arrivons donc à la formule d'Einstein par une voie extrêmement simple.

Puisque la démonstration du principe général que nous venons d'énoncer n'est pas donnée, nous devons admettre comme possible qu'il soit inexact, ou que son exactitude soit limitée à un certain nombre de cas. Mais s'il est inexact dans le cas où une particule est soumise à un champ uniforme, alors la formule d'Einstein est inexacte aussi. On sait que sa vérification expérimentale n'a pas été faite avec une grande précision, et qu'il subsiste un doute sur sa rigueur.

9. — Cette vérification n'a du reste pas le sens qui lui a été attribué. Elle s'est faite en général en étudiant le déplacement, dans le plan horizontal, de particules sphériques de rayon connu dans un milieu de viscosité hydrodynamique connue.

Si le déplacement vertical avait été mesuré aussi, on aurait connu tous les éléments du paraboloïde représenté par l'équation (3) et ainsi le principe de l'équipartition aurait pu être vérifié, sans aucune hypothèse relative au mouvement de la particule dans un fluide visqueux.

En l'absence de mesures du mouvement vertical, la vérification est incomplète et n'a pas de sens logique précis, parce qu'elle fait intervenir simultanément deux phénomènes sans les séparer l'un de l'autre. Si l'équipartition était en défaut, de 10 pour 100 par exemple, et si la formule de Stokes était aussi en défaut de 10 pour 100 dans un sens convenable, l'expérience, telle qu'elle a été faite, ne permettrait pas de s'en apercevoir. Si cette expérience n'était pas d'accord avec la théorie, nous ne saurions pas si le désaccord serait attribuable à l'équipartition ou à la viscosité.

La méthode de Nordlund [2], dans laquelle on peut étudier simultanément les mouvements browniens horizontal et vertical, permettait théoriquement de résoudre la question. Mais Nordlund n'a pas fait emploi de cette possibilité.

Il est remarquable que Furth [3] a trouvé une discordance entre les résultats donnés par le mouvement horizontal et le mouvement vertical : ce qui revient à dire que les particules ne suivent pas le paraboloïde théorique. La raison qu'il a donnée de cette divergence ne semble pas suffisante [4]. On voit que les difficultés que soulève la théorie du mouvement brownien sont loin d'être résolues.

On pourrait résumer tout ceci en disant que le défaut de la formule d'Einstein est que le temps y est introduit par l'hydrodynamique au lieu de l'être par la mécanique moléculaire.

10. **Les véritables formules du mouvement brownien.** — Ces formules doivent, d'après ce qui précède, donner non pas les trajectoires moyennes, mais les vitesses le long de ces trajectoires; car ce sont ces vitesses qui sont réglées par la nature moléculaire du liquide. Or les vitesses sont sous l'influence de la viscosité. Il suit de là que les véritable formules du mouvement brownien sont celles qui permettent de calculer *a priori* la viscosité (ou le coefficient de diffusion) à partir d'une représentation moléculaire des fluides.

Le fait que l'application du principe d'équipartition à la particule n'est possible que si le liquide a une constitution moléculaire, ne change rien à ce qui précède.

Manuscrit reçu le 18 juillet 1939.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Zangger, Nordlund et Furth, *Voir* J. Duclaux, *Mouvement brownien* (*Actualités scientifiques*, Paris, Hermann, 1937-1938).

[2] Nordlund, *Zeit. phys. Chem.*, 1914, **87**, p. 40.

[3] Furth, *Ann. der Phys.*, 1917, **53**, p. 177; 1919, **59**, p. 409.

[4] J. Duclaux, *loc. cit. : Partie théorique*, p. 41.

SPECTRE RAMAN DES SOLUTIONS AQUEUSES DE GAZ CHLORHYDRIQUE

Par Lydia OCHS, Jules GUÉRON et Michel MAGAT.
Collège de France, Laboratoire de Physique expérimentale.
Faculté des Sciences de Strasbourg, Institut de Chimie.

Sommaire. — Les auteurs ont obtenu les spectres Raman de solutions aqueuses de gaz chlorhydrique de concentration allant jusqu'à 19 *N*, à la température ordinaire. Ils discutent en détail l'apparition d'une bande due à la molécule ClH associée à l'eau dans une structure quasi cristalline. Ils décrivent les modifications apportées par le gaz chlorhydrique aux bandes Raman de l'eau. Ils soulignent l'intérêt et les difficultés que présente la théorie du proton hydraté.

Bien que le spectre Raman des solutions aqueuses de gaz chlorhydrique ait déjà été étudié par de nombreux auteurs [1], nous avons cru utile d'en reprendre la détermination car, d'une part, on s'est le plus souvent borné à rechercher l'influence du gaz chlorhydrique sur les bandes les plus intenses de l'eau, et l'on n'a jamais, d'autre part, expérimenté sur des solutions très concentrées (plus de 10 *N* en ClH).

Nous nous sommes spécialement attachés aux trois points suivants :

1° Vérification nouvelle de l'existence de la molécule non dissociée ClH en quantité notable dans les solutions concentrées;

2° Étude de l'influence du gaz chlorhydrique dissous sur les bandes intermoléculaires aussi bien que sur les bandes intramoléculaires de l'eau;

3° Recherche de bandes Raman éventuelles de l'ion hydroxonium H_3O^+.

Dispositif expérimental. — *Optique.* — Nous avons utilisé un spectrographe Cojean, du type moyen, à trois prismes, ouvert à *f*/4,5, donnant une dispersion de 9 Å/mm à 4 360 Å et de 20 Å/mm à 5 050 Å. Il se trouvait dans une pièce thermostatique de température égale à 25 ± 1° C.

La source de lumière était un arc au mercure de Gallois, fonctionnant en courant alternatif et consommant 1 000 W sous 160 V. Le fond continu est relativement faible, même dans ces conditions d'excitation.

Nous avons toujours utilisé les plaques « hypersensitive » Ilford. Pour chaque solution nous enregistrions, sur la même plaque, quatre spectres :

1. Sans filtre	Fente de	1 mm
2. Avec filtre B. V. B	–	0,3 mm
3. Avec filtre de NO_2Na	–	0,3 mm
4. Avec filtre de NO_2Na	–	0,5 mm

Nous avons fait, en outre, pour les solutions 6 *N* et 19,1 *N*, un spectre avec filtre de fuchsine et fente de 0,3 mm, de façon à supprimer l'excitation par la raie 4 358 du mercure.

Chacun de ces spectres était encadré de spectres de l'arc au fer, et chaque cliché portait plusieurs spectres directs de la lampe à mercure utilisée.

Le développement s'effectuait toujours dans les mêmes conditions. Les temps de pose, identiques pour les diverses solutions, variaient, suivant les filtres, de 40 h à 160 h.

Les spectres ont été dépouillés à l'aide d'un microphotomètre enregistreur de Zeiss, en enregistrant, après chaque spectre, un coin photométrique.

Préparation des solutions. — Le tube Raman (*fig.* 2) construit en verre Pyrex, recevait directement l'eau sortant de l'appareil de redistillation.

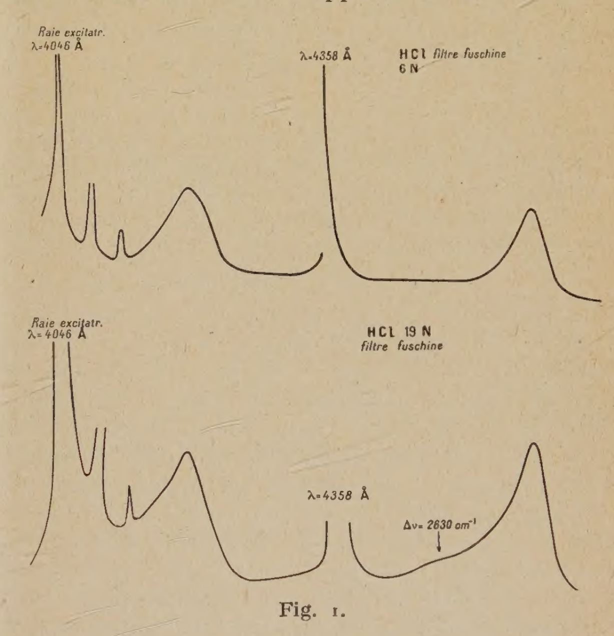


Fig. 1.

Celui-ci comportait un filtrage de la vapeur surchauffée, dans son trajet ascendant, sur une colonne de débris de verre. La condensation s'effectuait sur trajet descendant. On faisait ensuite passer dans cette eau, en refroidissant le cas échéant dans un mélange glace-sel, un courant de gaz chlorhydrique pur et sec, soigneusement dépoussiéré [1]. Une fois la solution prête, le tube était scellé aux étranglements *a* et *b*. Après utilisation, on ouvrait le tube et titrait la solution. Le recoupement des titrages alcalimétriques et des titrages d'ion Cl^- (addition

(1) La canalisation d'arrivée du gaz comportait, sur trajet ascendant, une plaque de verre fritté n° G 4, d'où la nécessité d'avoir un gaz sec.

d'un excès connu de nitrate d'argent et retour par le sulfocyanure de potassium) permet d'affirmer que, même aux concentrations les plus élevées, il n'y a pas eu d'attaque appréciable du tube pendant toute la durée de l'étude (parfois plus d'un mois). Le tube était évidemment nettoyé, avant chaque remplissage, par action prolongée de réactifs acides et oxydants chauds.

Existence de la molécule non dissociée ClH dans les solutions aqueuses concentrées de gaz chlorhydrique. — La tension de vapeur de ClH au-dessus de ses solutions, pratiquement nulle à basse concentration, devient appréciable à partir de 8 *N* [2]. Le coefficient de partage de ClH entre le benzène et l'eau augmente brusquement entre les concentrations 12 et 14 *N* [3]. D'autre part, l'absorption ultra-violette de ces solutions présente un maximum à 8 *N* [4].

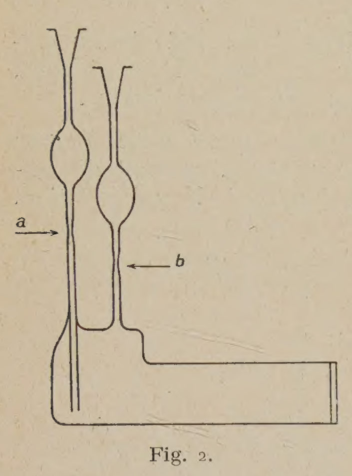


Fig. 2.

Tout ceci suggère l'existence, dans les solutions aqueuses concentrées, de molécules ClH non dissociées. Corrélativement, nous avons observé, dans les solutions de concentration supérieure à 9 *N* l'apparition d'une bande Raman très large qui se détache de plus en plus des bandes de l'eau et devient de plus en plus intense à mesure que la concentration s'élève. Cette bande, déterminée au mieux dans la solution la plus concentrée que nous ayons étudiée (19 *N*), se situe à 2 630 ± 20 cm^{-1} (excitation par 4 046, filtre de fuchsine). Sa fréquence est très inférieure à celle de ClH gazeux (2 880) et même à celles de ClH liquide (2 760) ou solide (2 709). Son attribution à ClH nous paraît cependant certaine, étant donné, d'une part sa brusque apparition vers 9 *N* et son renforcement à mesure que la concentration de la solution dépasse cette dernière valeur, d'autre part les observations de Gordy et Martin d'après qui la fréquence de ClH dissous dans certains solvants comme l'éther diéthylique, le nitrotoluène, peut s'abaisser jusqu'à 2 450 cm^{-1} (2). Nous discuterons plus loin ces faits.

Les deux courbes de la figure 1 reproduisent les enregistrements microphotométriques des spectres des solutions 6 *N* et 19 *N*.

Influence du gaz chlorhydrique sur les bandes Raman de l'eau. — *Bandes* 3 200, 3 400, 3 600 *cm*$^{-1}$. — Comme le montre le tableau suivant, la fréquence du maximum augmente avec la concentration jusqu'à la concentration de 4 *N* environ, puis diminue

Concentration *N*.	Fréquence du maximum cm^{-1}.	Concentration *N*.	Fréquence du maximum cm^{-1}.
0	3435	12,7	3450
0,91	3490	13,1	3455
3,6	3525	15	3440
6	3483	19	3452
9,4	3487		

Dans les solutions très concentrées, cette position varie peu et reste très voisine de ce qu'elle est dans l'eau pure. Le déplacement précédent n'a pas été remarqué par Rao [7], mais Leighton et Burnham [8] ont observé une variation de même ordre dans les solutions de chlorure de zinc (pour nous limiter aux solutions contenant l'ion Cl^-).

D'autre part, Freymann et l'un de nous [9], étudiant dans l'infrarouge le troisième harmonique de l'eau dans des solutions de ClH, ont trouvé un déplacement de même sens. Les nombres suivants, qui accusent une variation assez proche de la limite de leurs erreurs d'expérience, présentent néanmoins une valeur de recoupement

Concentration *N*.	Fréquence du maximum cm^{-1} (3).	Concentration *N*.	Fréquence du maximum cm^{-1} (3).
0	10 060	13,5 et 14	10 160
5	10 180	16,5	10 150
10	10 180		

L'intensité du maximum de la bande Raman de l'eau a été comparée à celle de la raie 4 916 Å du mercure, car elles sont de même ordre de grandeur. En ramenant, par le calcul, au même nombre de molécules d'eau on trouve les nombres suivants

Concentration *N*.	Intens. max. / Intens. 4916	Concentration *N*.	Intens. max. / Intens. 4916
0,91	2,1	9,4	0,45
3,61	1,35	12,7	0,76
6	0,55	19	1,2

L'intensité passe donc par un minimum vers 9 *N*. Nous verrons que la bande 500-700 cm^{-1} se comporte de la même façon.

Bande 1 650 *cm*$^{-1}$. — La fréquence de cette bande varie très peu avec la concentration du gaz chlorhydrique. Il en va de même de son intensité, rapportée à celle de 4 916 du mercure, compte tenu du nombre de molécules d'eau. Son intensité étant inférieure à celle de 4 916 Hg et sa largeur étant de l'ordre de celle de la bande 500-700 cm^{-1}, nous avons utilisé la bande 1 650 comme unité secondaire pour étudier l'intensité de la bande 500-700.

(2) *Cf.* dans [6] une critique de ces résultats.

(3) Il s'agit du maximum à 0,99 μ. Le second maximum de la bande (0,97 μ) ne se déplace pas sensiblement lorsque la concentration varie.

Bande 500-700 cm^{-1}. — Cette bande est si floue que nous n'avons pu établir avec certitude une variation dans la position de son maximum. D'autre part, elle se trouve sous-exposée sur un certain nombre de clichés. Aussi avons-nous dû nous contenter de comparer son intensité (rapportée à celle de la bande 1 650) pour des spectres obtenus avec des filtres et des ouvertures de fente variables d'une solution à l'autre. Son intensité passe par un minimum au voisinage de 8 *N*, concentration qui coïncide pratiquement avec celle du déplacement maximum et de l'intensité minima de la bande 3 200-3 600 et avec celle du maximum d'opacité dans l'ultraviolet [4] (4).

Bande 1 200 cm^{-1}. — On n'avait jamais encore signalé dans aucune solution aqueuse cette bande, qui apparaît déjà à faible concentration (0,91 *N*). Son intensité (rapportée à celle de 1 650), étant constante aux erreurs d'expérience près, dans tout le domaine de concentration exploré, on ne peut attribuer cette fréquence ni à ClH, ni à H_3O^+.

Bande 1 800 cm^{-1}. — Sur les spectres des solutions relativement diluées (0,91, 3,61, 6 et 9,4 *N*) apparaît une bande située vers 1 820 cm^{-1}. Elle correspond à la bande observée par Silveira [10] dans des solutions de nitrates de magnésium ou de calcium. L'un de nous, qui l'a retrouvée depuis dans des solutions de chlorure de lithium [11], l'a interprétée [12] comme une bande de combinaison de l'eau. Nous reviendrons sur cette bande en discutant le problème de l'ion hydroxonium.

Fond continu. — Giulotto [13] a signalé, dans les solutions aqueuses d'acide nitrique, un maximum d'intensité du fond continu à la concentration de 8 *N*. Le fond continu des solutions d'acide chlorhydrique, mesuré à 1 000 et 2 500 cm^{-1} est indépendant de la concentration.

Discussion. — E. Bauer et l'un de nous [14] ont récemment développé une théorie qui rend compte du déplacement de certaines fréquences lors des changements d'état (condensation ou dissolution) en faisant intervenir l'interaction électrostatique de molécules voisines. On peut évaluer le changement de fréquence qui accompagne l'un ou l'autre des deux cas extrêmes qui peuvent se présenter.

1° La molécule du liquide (ou la molécule dissoute) peut tourner librement. Elle ne forme donc pas de structure quasi cristalline avec les molécules voisines. La perturbation est due au champ induit par cette molécule dans le milieu environnant, et les variations de fréquence observées pour un même corps dissous dans divers solvants sont, en première approximation, proportionnelles à la fraction

$$\frac{D-1}{2D+1},$$

D étant la constante diélectrique du solvant pur. Une formule analogue a été donnée par Kirkwood [15]. La plupart des solutions de gaz chlorhydrique (dans CS_2, Cl_4C, $CHCl_3$, SO_2, ...) sont de ce type, ainsi que ClH liquide [1, 5, 6] (5).

2° La molécule, maintenue dans une position privilégiée par le champ des molécules environnantes forme avec celles-ci une structure quasi cristalline. A la perturbation précédente s'en ajoute une autre qui provient du champ créé par le milieu à l'emplacement de la molécule dissoute. Pour calculer ce champ, il faut tenir compte de la distribution réelle des charges dans le milieu, donc du modèle de structure. Les solutions de gaz chlorhydrique dans le nitrotoluène, l'acétate d'éthyle, le dioxane, dans divers éthers et dans l'eau appartiennent à ce second type.

Nous avons essayé de calculer la fréquence de ClH en solution aqueuse sur la base du modèle suivant : le proton H_0^+ de ClH se trouve aligné avec l'oxygène O_1 d'une molécule d'eau suivant la bissectrice de celle-ci. Ce même proton est le sommet d'un tétraèdre dont les trois autres sommets sont occupés par des molécules d'eau. Un proton de chacune d'elles est orienté vers le Cl_0^- de ClH. Ce Cl_0^- se trouve dans le prolongement de $H_0^+O_1$, et la valence O_2H_{21} de la seconde molécule d'eau se trouve dirigée dans le prolongement de $Cl_0^-H_{21}$, etc. .... Nous adoptons les valeurs numériques suivantes :

$$Cl_0^-O_i = 3{,}30\,\text{Å}\,; \qquad r_0 = Cl_0^-H_0^+ = 1{,}27\,\text{Å}\,;$$

$$\text{charge efficace du proton} = \frac{\text{moment dipolaire de ClH}}{r_0} = 0{,}805.10^{-10}\ u.e.s.\,;$$

et nous conservons pour la molécule H_2O le modèle décrit par l'un de nous [12].

Le potentiel de la molécule ClH non perturbée est donné par la fonction de Morse

$$U_M = 4{,}49.10^{14}\ e^{-3{,}491r} - 9{,}618.10^{13}\ e^{-1{,}745r}\ \text{(en ergs)}.$$

Le calcul consiste à chercher la distance $Cl_0^-H_0^+$, *r*, pour laquelle

$$\frac{dU_M}{dr} + \frac{dU_E}{dr} = 0$$

(l'indice *E* se rapportant à la perturbation électro-

(4) Notons à ce propos que l'on peut représenter graphiquement la densité et le volume spécifique des solutions aqueuses de ClH par des droites coudées vers 4 *N* et 8 *N*. Mais parmi les caractéristiques thermodynamiques de ces solutions, seules les entropies molaires partielles du solvant et du corps dissous présentent avec la concentration une variation non monotone : toutes deux passent par un maximum entre 8 et 10 *M* à la température ordinaire [33].

(5) La valeur limite du changement de fréquence pour $D \to \infty$ est voisine de 80 cm^{-1}. La fréquence de ClH, dans les solutions de ce type, est donc égale à 2 800 cm^{-1} au minimum.

statique) et à évaluer ensuite, pour cette valeur de r, la force de rappel

$$K = K_M + K_E.$$

Si l'on désigne par ν^0 et par K_M^0 la fréquence et la force de rappel de la molécule non perturbée, la fréquence de la molécule perturbée est donnée par l'équation

$$\nu = \nu^0 \sqrt{\frac{K_M^0}{K}} - \Delta\nu,$$

$\Delta\nu$ représentant la variation de fréquence qui apparaît dans le cas d'une solution sans structure.

Un calcul long, mais sans difficulté donne

$$\nu = 2690 - 80 = 2610.$$

La fréquence observée est 2 630. Bien qu'aucune constante *ad hoc* n'intervienne dans le calcul, un tel accord doit être considéré comme fortuit, étant donné les approximations admises dans l'évaluation de U_E. Il nous semble, par contre, significatif que l'on obtienne ainsi l'ordre de grandeur correct du déplacement de la bande de ClH.

L'ion hydroxonium H_3O^+. — Si la solvatation des ions, en particulier leur hydratation en solution aqueuse, est un fait expérimental reconnu, la nature du lien entre l'ion et les molécules de solvant est objet de controverse. Diverses conceptions ont été soutenues, depuis celle qui considère le transport du solvant par les ions comme un simple transfert d'énergie cinétique lors des chocs entre les molécules du solvant et les ions entraînés par un champ électrique (Lindemann) jusqu'à celle qui fait des ions solvatés de véritables complexes de Werner, en passant, dans le cas d'un solvant polaire, par l'hypothèse d'une attraction électrostatique des molécules de solvant dans le champ non uniforme de l'ion. A ces multiples représentations correspondent des théories variées du mécanisme de l'ionisation en solution. On peut regarder celle-ci comme une propriété intrinsèque du corps dissous :

$$AB \rightarrow A^- + B^+,$$

le solvant constituant seulement un milieu favorable (ionisation monomoléculaire), ou, au contraire, la considérer comme une réaction polymoléculaire entre le solvant et le corps dissous

$$AB + pS \rightarrow ABS_p \rightarrow AS_n^- + BS_m^+ \quad [16].$$

Ce dernier point de vue s'accorde particulièrement bien avec la théorie moderne qui lie les propriétés acide et basique à la possibilité de transfert d'un proton de la molécule de l'acide à celle de la base (Brönsted, Lowry, 1923). Dans l'eau, en particulier, l'ionisation des acides s'écrit alors :

$$XH + H_2O \rightarrow X^- + H_3O^+.$$

L'existence de combinaisons du type XHROH, l'hydratation de H^+ en solution aqueuse, l'identité de structure cristalline de ClO_4NH_4 et de ClO_4HH_2O [17] sont autant d'arguments fréquemment invoqués à l'appui de la représentation précédente. Aussi est-il courant de dire que l'ion H^+ forme un monohydrate H_3O^+; on considère celui-ci soit comme un complexe de l'oxygène tricoordonné [18], soit comme un ion H^+ lié par « liaison hydrogène » à une molécule d'eau [19]. L'énergie de dissociation d'une telle liaison est « nettement inférieure à l'énergie de liaison d'une coordinence typique » [19]. Et cependant, un des arguments qui ont le plus poussé à admettre l'existence de H_3O^+ est un calcul de Fajans [20] d'après lequel la chaleur d'hydratation de H^+ serait d'environ 260 000 cal/ion g. (6). Se fondant sur ce nombre, Brönsted, puis Kolthoff [21] ont tenté de calculer grossièrement la constante d'équilibre

$$\frac{[H^+][H_2O]}{[H_3O^+]}$$

et ont trouvé des nombres de l'ordre de 10^{-130} à 10^{-150}. Ces calculs, très grossiers, confondent l'énergie interne d'hydratation de Fajans avec l'énergie libre correspondante (peu différente, d'ailleurs [34], p. 2600).

Si un ion complexe H_3O^+ ou $[H(H_2O)_n]^+$ existe, il doit avoir, entre autres propriétés, un spectre d'absorption et un spectre Raman. Les seules indications définies à ce sujet proviennent, à notre connaissance, des publications de Plyler. En comparant les spectres infrarouges de l'eau et de nombreuses solutions aqueuses d'acides et de sels hydrolysables, il assigne à l'ion H^+ hydraté les fréquences suivantes : 1 820 cm^{-1} (5,4 μ) [22] et 4 167 cm^{-1} (2,40 μ) [23] ou 4 348 cm^{-1} (2,30 μ) [24]. Cette dernière fréquence passe à 2 940 cm^{-1} (3,4 μ) [25] lorsqu'on substitue D à H dans l'eau et dans l'acide (7).

La fréquence 1 820 avait d'abord été attribuée [23] à une association de la molécule d'acide non dissociée avec l'eau, comme la fréquence 1 755 (5,7 μ) que l'on trouve avec les dérivés du deutérium [25]. Il y a donc quelque flottement dans l'interprétation des spectres. D'autre part, on n'a pas signalé dans le proche infrarouge de bandes harmoniques de celles de Plyler [9,28] et l'on n'a attribué à l'ion H_3O^+ aucune raie Raman. Or, si H_3O^+ existe en tant que

(6) Cette valeur, fondée sur l'équation

$$\frac{1}{2} H_2 + aq. \rightarrow e + H^+ aq. + 0 \pm 3000 \text{ cal.};$$

implique la connaissance du potentiel absolu de l'électrode à hydrogène, d'où une incertitude sérieuse. *Cf.* aussi [34]. Il faut noter que Fajans ne pensait pas à une combinaison chimique, mais simplement à une organisation des molécules d'eau autour du proton. (*Cf.* cependant [26], p. 503). D'autre part la dissociation de H_2O en H et OH exige seulement 110 000 cal.

(7) Notons au passage que $4\,167/2\,940 = 1{,}416 = \sqrt{2}$ à 0,2 pour 100 près, tandis que $4\,348/2\,940 = \sqrt{2{,}185}$.

molécule complexe, il doit présenter une pulsation symétrique des protons, et pareille vibration donne une raie Raman intense, alors qu'elle est, en première approximation, inactive dans l'infrarouge.

La théorie de la conductivité protonique des solutions acides, établie par Hückel [27], Bernal et Fowler [29] et détaillée par Wannier [30] a permis à ce dernier de fixer la durée de vie de l'ion H_3O^+ et la fréquence de sa pulsation symétrique. Il admet, pour celle-ci, la valeur de 2 500 cm^{-1} (ce qui semble raisonnable si l'on tient compte des perturbations électrostatiques de H_2O par H^+) (8). La durée de vie imposée par les données électrochimiques (10^{-12} s. environ) est alors amplement suffisante pour l'émission d'une bande relativement fine, qui serait aisément décelable dans les conditions où nos clichés ont été obtenus et dépouillés. Or, rien de semblable ne s'y montre.

D'autre part, nous ne pouvons nous ranger à l'avis de Plyler et attribuer à H_3O^+ les fréquences 1 820 et 4 160 cm^{-1}.

1 820 *cm*$^{-1}$. — Nous l'avons interprétée plus haut comme la combinaison 1 650 + 170 ($\nu_\delta + \nu_0$) de bandes de l'eau pure. Le fait qu'on l'observe dans l'eau pure et dans des solutions de sels non hydrolysables confirme cette attribution. De plus, son intensité (rapportée à 1 650 Hg) diminuant et finissant par s'annuler lorsque la concentration de ClH augmente, on ne peut la rapporter ni à ClH ni à H_3O^+.

4 160 *cm*$^{-1}$. — Nous considérons aussi cette bande comme une combinaison des vibrations ν_σ et ν_{l_1} de l'eau (3 450 + 670 = 4 120). Cette fréquence ne se rencontre pas dans l'eau pure. Mais récemment, une fréquence voisine et d'origine analogue (3 450 + 500 = 3 950 = $\nu_\sigma + \nu_{l_3}$) a été observée à 2,52 μ (3 970 cm^{-1}) dans le spectre infrarouge de l'eau liquide [31]. Enfin, pour autant que l'on puisse se fonder sur l'analogie, on devrait s'attendre, en passant de H_2O à H_3O^+, à une fréquence diminuée, donc inférieure à 3 600 cm^{-1}, comme lorsqu'on passe de NH_3 à NH_4^+ [32].

La question de l'existence et de la structure du proton hydraté reste donc, à notre avis, entièrement ouverte.

(8) Les circonstances nous ont empêchés de développer cette partie de notre travail.

Manuscrit reçu le 11 octobre 1939.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] M. MAGAT, *Spectres Raman*, trois fascicules des *Tables annuelles de Constantes* (Hermann, Paris, 1936, et *sous presse*).
[2] *Cf.* P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, I, p. 515.
[3] R. W. KNIGHT et C. N. HINSHELWOOD, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 466.
[4] R. TRÉHIN, *Ann. Phys.*, 1936, 11e série, **5**, p. 445-607.
[5] W. GORDY et P. C. MARTIN, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 99.
[6] A. M. BUSWELL, W. H. RODEBUSH et M. F. ROY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, p. 2528.
[7] I. R. RAO et C. S. RAO, *Current Sc.*, 1935, **3**, p. 350; C. S. RAO, *Ibid.*, 1934, **3**, p. 154.
[8] P. A. LEIGHTON et J. BURNHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, p. 424.
[9] R. FREYMANN et J. GUÉRON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, p. 1298.
[10] A. SILVEIRA, *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, p. 1336.
[11] M. MAGAT, résultats inédits.
[12] M. MAGAT, *Ann. Phys.*, 1936, 11e série, **6**, p. 108; *cf.* aussi [14], p. 324.
[13] L. GIULOTTO, *Nuovo Cimento*, 1938, **15**, p. 273.
[14] E. BAUER et M. MAGAT, *J. de Physique*, 1938, **9**, p. 319.
[15] J. G. KIRKWOOD, d'après W. WEST et R. T. EDWARDS, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, p. 14.
[16] *Cf.* S. GLASSTONE, *Électrochimie des solutions*, traduction Dupont et Jacquet (Alcan, Paris, 1936), p. 45-54 et 145.
[17] M. VOLMER, *Ann. der Chem.*, 1924, **440**, p. 202, d'après la thèse de F. J. REIN : *Beiträge zur Oxoniumtheorie*, Leipzig, 1925, n° U **256 679**; *cf.* cependant A. SIMON, H. REUTNER et G. KRATSCH, *Zeit. anorg. Chem.*, 1938, **239**, p. 329.
[18] T. M. LOWRY, *Chem. Ind.*, 1928, **47**, p. 1234, 1265.
[19] W. H. RODEBUSH, *Chem. Rev.*, 1936, **19**, p. 59.
[20] K. FAJANS, *Ber. dtsch. Phys. Ges.*, 1919, **21**, p. 553-555 et 713.
[21] BRÖNSTED, *Chem. Rev.*, 1928, **5**, p. 231; I. M. KOLTHOFF, *Rec. Trav. Chim.* Pays-Bas, 1930, **49**, p. 401.
[22] E. K. PLYLER, *Phys. Rev.*, 1937, **51**, p. 685.
[23] E. K. PLYLER, *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, p. 306.
[24] E. K. PLYLER, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, p. 492.
[25] E. K. PLYLER, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, p. 460; *Phys. Rev.*, 1936, **50**, p. 1097.
[26] K. FAJANS, *Zeit. Elektrochem.*, 1928, **34**, p. 502.
[27] E. HÜCKEL, *Zeit. Elektrochem.*, 1928, **34**, p. 547.
[28] E. GANZ, *Zeit. phys. Chem.*, 1936, **33 B**, p. 13, 163.
[29] J. D. BERNAL et R. H. FOWLER, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, p. 515.
[30] G. WANNIER, *Ann. der Phys.*, 1935, **24**, p. 545, 569.
[31] G. COLLINS, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 470.
[32] M. et R. FREYMANN et YEOU-TA, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, p. 728.
[33] G. AKERLÖF et J. W. TEARE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, p. 1855.
[34] T. J. WEBB, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, p. 2589.

VOLCANISME ET CHIMIE NUCLÉAIRE. I

Par M. NOETZLIN.

Sommaire. — Étude mathématique de l'évolution d'une réaction nucléaire par chaînes, à l'échelle macroscopique. L'agent de la réaction est le neutron. Les conditions de stabilité d'un mélange matériel contenant un neutrogène sont formulées. Les divers cas où ces conditions pourraient ne pas être respectées sont étudiés. L'application de cette théorie à l'explication des phénomènes volcaniques est suggérée. Un second article sera consacré à examiner cette hypothèse du point de vue géologique.

INTRODUCTION.

Dans une communication à l'Académie des Sciences (*C. R. Acad. Sc.*, 3 avril 1939, **208**, p. 1100), j'ai indiqué que la découverte du phénomène de rupture nucléaire de l'uranium bombardé par des neutrons fournissait une base expérimentale à l'interprétation en termes de chimie nucléaire de l'activité volcanique qui se manifeste à la surface de la terre.

Dans la fraction de la masse terrestre qui est à la portée de notre observation, le seul signe d'instabilité nucléaire qu'ait donné la matière est la radioactivité naturelle des roches. Ce phénomène avait, peu de temps après sa découverte, suscité de la part du géologue anglais Joly une tentative d'explication générale du comportement de l'écorce terrestre, et, en particulier, des phénomènes volcaniques. La majorité des géologues ne paraît pas avoir retenu cette hypothèse d'ensemble. Néanmoins on s'accorde à attribuer à la chaleur dégagée par les désintégrations radioactives la totalité du flux d'énergie rayonné par la terre dans l'espace.

Pour le volcanisme, par contre, il ne semble pas qu'un phénomène aussi régulier que le constant dégagement de chaleur radioactif puisse en rendre compte. En outre, beaucoup de géologues n'admettent pas que les volcans possèdent une source d'activité commune, étendue par conséquent à des portions considérables de l'écorce terrestre sinon à sa totalité, ce qui était le cas dans la théorie de Joly. Il semble donc qu'il faudrait, pour rendre compte du volcanisme, un phénomène d'amplitude restreinte et assez rare, fortuit aussi bien dans sa localisation que dans son mécanisme.

Cherchant d'autre part les conditions dans lesquelles il serait possible d'observer sur terre une réaction nucléaire à l'échelle macroscopique, j'ai dû reconnaître d'abord que la grande stabilité nucléaire de la matière, radioactivité naturelle exceptée, ne permettait pas d'espérer une telle manifestation ailleurs que dans un phénomène rare en géophysique. Le nombre de ces phénomènes est restreint, qui n'ont pas reçu d'interprétation ralliant l'unanimité des experts. Mais si l'énergie rayonnée dans l'espace par la terre est, de l'avis général, d'origine nucléaire, on peut être tenté d'essayer l'attribution du volcanisme, phénomène apparenté au précédent, à une réaction nucléaire d'un autre type que la simple désintégration. Or les volcans sont rares à la surface du globe. Leur activité, parfois continue, est plus souvent très capricieuse. Je suggère donc d'interpréter cette activité comme la manifestation en surface de réactions nucléaires se déroulant en profondeur.

On retrouve dans la chimie nucléaire de l'astrophysique le type de réaction le plus courant dans la chimie moléculaire de la géophysique : dans un cas comme dans l'autre, on a affaire à des thermochimies, c'est-à-dire des chimies où les particules réagissantes sont en équilibre thermique au moins approximatif. Ceci délimite les domaines de température respectifs de ces deux chimies. Or il est difficile d'imaginer un lieu, sur terre ou dans la terre, où la température soit de l'ordre de celles pour lesquelles la probabilité de pénétration à travers une barrière nucléaire d'une particule chargée douée de la seule énergie thermique ambiante ne serait pas tout à fait négligeable. Sans vouloir complètement exclure cette possibilité pour des régions de la terre sur lesquelles les géologues ne nous renseignent guère, il faut donc se tourner vers l'autre type de réaction dont nous trouvons l'exemple en chimie moléculaire, la réaction par chaînes.

Ce type de réaction, non essentiellement lié à la température, ne tombe pas sous le coup de la même objection. Par contre, jusqu'à l'année dernière, il semble qu'on ait admis de façon tout à fait générale que les réactions nucléaires connues n'étaient pas susceptibles de donner lieu à un mécanisme de chaînes, donc à un développement à l'échelle macroscopique. Ceci paraissait parfaitement confirmé, d'ailleurs, par l'observation.

La découverte de la rupture, puissamment exoénergétique, du noyau d'uranium bombardé par des neutrons a été suivie d'expériences dont les auteurs ont tout de suite indiqué le caractère « neutrogène » et le parti qui pourrait en être tiré pour produire des réactions nucléaires par chaînes (Joliot, *Nature*, 1939, **143**, p. 470; Haenny, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 898). La possibilité de ces dernières est ainsi affirmée; pour garder toute sa généralité à ma suggestion, je ne tirerai de la réaction de l'uranium que l'autorisation de parler de « réactions neutrogènes ». On peut s'attendre à la découverte d'autres

processus neutrogènes, dont nous n'avons pas encore idée; celui-ci, en tout cas, en est un.

Or le neutron paraît être l'agent le plus indiqué d'une action nucléaire par chaînes. Il faut en effet, de toute évidence, une certaine durée de vie pour un tel agent. Ceci paraît éliminer toutes les particules chargées, puisque aux températures de la géophysique elles seraient trop rapidement neutralisées. Ainsi, pour avoir des protons permanents, c'est-à-dire maintenir en permanence des atomes d'hydrogène ionisés par la simple agitation thermique, il faut déjà une température de l'ordre de 10^5 degrés, que les géologues n'envisagent pas, même pour le centre de la terre. Restent les photons et les neutrons. Sans éliminer les premiers, il semble bien que les seconds soient plus avantageux.

D'autre part, dans le cas d'une réaction neutrogène qui ne mettrait pas en jeu des corps radioactifs, la présence de tels éléments dans les roches suffirait pour rendre compte d'un débit infiniment faible de neutrons, nécessaires à l'amorçage fortuit d'une réaction. Les rayons cosmiques, eux aussi, pourraient en fournir quelques-uns.

Je vais donc décrire une réaction nucléaire macroscopique par chaînes, comportant des neutrons comme agents de réaction, pour appliquer ensuite cette analyse à l'explication du phénomène de l'éruption volcanique.

On connaît un certain nombre de réactions nucléaires dans lesquelles un neutron heurtant un noyau rebondit sur lui en lui arrachant un ou deux neutrons supplémentaires. Ces réactions neutrogènes ne peuvent pas, à elles seules, constituer un mécanisme de chaînes car elles absorbent un neutron rapide et fournissent à sa place deux ou trois neutrons lents. Elles ne suffisent donc pas à fermer le cycle, mais nécessiteraient, en outre, une réaction d'un autre type, dans laquelle les neutrons déjà produits recevraient de l'énergie cinétique. Je ne considérerai donc ici que les réactions du type de la rupture de l'uranium ou de tout autre mécanisme par lequel non seulement des neutrons supplémentaires sont produits par réaction entre neutrons et noyaux d'une certaine espèce, mais encore où cette production de neutrons est exoénergétique.

Par contre, les réactions dans lesquelles un neutron est absorbé, avec ou sans éjection d'une particule chargée ou d'un photon, sont des réactions « neutrophages », qui vont en sens contraire de la chaîne désirée. Or c'est, avec une probabilité plus ou moins faible, le cas pour tous les éléments, uranium compris. Ceci explique sans plus qu'une chaîne nucléaire soit, en géophysique, un fait rare.

D'autre part il faut considérer ici, non seulement les rendements élémentaires de notre chimie nucléaire habituelle, mais surtout le rendement global de la réaction. Lorsqu'une faible masse de matière est en jeu, comme cela a toujours été le cas jusqu'ici dans les expériences de laboratoire, les neutrons produits s'échappent pour la plus grande part du champ expérimental par diffusion, de sorte qu'à un rendement élémentaire même très élevé pourra correspondre un rendement global inférieur à 1, alors que le phénomène envisagé implique une augmentation du nombre total des neutrons en jeu, c'est-à-dire un rendement global supérieur à 1.

Considérons au contraire des champs expérimentaux de dimensions de plus en plus grandes : la diffusion des neutrons aux limites du domaine de la réaction jouera un rôle de moins en moins important. La grandeur caractéristique à ce sujet est le libre parcours moyen des neutrons dans le mélange réagissant. Cette grandeur, peu sensible aux variations des poids atomiques, est de l'ordre de 10 à 15 cm. Si donc les dimensions linéaires du champ expérimental atteignent ou dépassent de beaucoup le libre parcours moyen des neutrons dans la matière, le rendement global de la réaction augmentera et pourra approcher d'infiniment près le rendement élémentaire.

On voit qu'un simple changement de l'ordre de grandeur des dimensions du champ expérimental change l'allure du phénomène. Cet aspect de la question m'avait été indiqué, il y a deux ans, par M. F. Lindemann. Il a fait l'objet d'une étude récente de M. Francis Perrin (*C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 1394 et 1573). Je donnerai ici la théorie du phénomène en milieu illimité et me référerai aux travaux de F. Perrin pour appliquer ensuite cette théorie à des masses limitées de substance.

PREMIÈRE PARTIE.

Ceci dit, je commence par étudier le comportement d'un mélange de matières choisies *ad hoc*, en supposant le volume du champ expérimental tel qu'aucun neutron ne puisse s'en échapper par diffusion. Dans ce mélange, un neutron a amorcé une réaction nucléaire macroscopique par chaînes de neutrons, et je prends cette réaction d'ensemble quand la densité en neutrons est, quoique encore très petite, suffisante pour pouvoir traiter le problème par des grandeurs continues.

Je suppose que le mélange contient des atomes de trois espèces différentes, représentant d'une manière schématique les trois comportements possibles d'un noyau atomique vis-à-vis d'un neutron :

1° Des atomes M ou *neutrogènes*, susceptibles de réagir avec des neutrons suivant l'équation nucléaire

$$M + n = \nu_0 n + \pi_0 P + \lambda_0 L. \qquad \text{(I)}$$

2° Des atomes ou P *neutrophages*, susceptibles de réagir avec des neutrons suivant l'équation nucléaire

$$P + n = L. \qquad \text{(II)}$$

3° Des atomes L ou *inertes*, inactifs par rapport aux neutrons.

Comme je l'ai dit plus haut, tous les éléments sont, plus ou moins, neutrophages. Si j'ai divisé les noyaux présents en neutrophages et inertes, c'est pour tenir compte au moins qualitativement de ce que les sections efficaces de réaction des noyaux vis-à-vis des neutrons peuvent être de dimensions assez différentes. Ce point sera examiné plus loin, mais il est entendu que par noyau inerte j'entends un noyau dont l'affinité pour les neutrons peut être négligée en première analyse.

L'équation (I) est calquée sur celle qui décrit la réaction de rupture de l'uranium. Mais il faut la comprendre, d'une manière plus générale, comme résumant un processus neutrogène et exoénergétique quelconque, qu'il se produise en une seule réaction ou en plusieurs. La réaction produit donc, dans sa plus grande généralité, à la fois des noyaux neutrophages et des noyaux inertes. En fait, il semble bien que la rupture de l'uranium ait lieu de plus d'une manière, dont les probabilités sont différentes, mais du même ordre de grandeur. Il en résulte que, pour les équations d'ensemble qui seules interviennent ici, les nombres π_0, ν_0, λ_0 n'auront pas à être entiers. ν_0 sera, par hypothèse, > 1; π_0 ou λ_0 pourront être, dans certains cas extrêmes, nuls. De toute façon, ce seront des nombres inférieurs ou égaux à un petit nombre d'unités.

Ces remarques valent naturellement aussi en toute généralité pour l'équation (II). Il faut néanmoins remarquer que les noyaux que j'ai appelés neutrophages, c'est-à-dire ceux dont les sections efficaces d'absorption neutronique sont relativement grandes, se trouvent parmi les éléments de poids atomiques moyens, tels que ceux que fournit effectivement la rupture de l'uranium, alors que les noyaux que j'ai appelés inertes ont au contraire des poids atomiques faibles, ce qui est le cas des composants les plus répandus dans les roches. Or la réaction neutrophage normale de ces éléments de poids moyen est une réaction d'addition, qui produira souvent un isotope beaucoup moins neutrophage que l'isotope initial. Je n'ai donc pas écrit l'équation (II) dans toute sa généralité, qui serait :

$$P + n = \pi'_0 P + \lambda'_0 L,$$

mais j'ai pris le cas le plus simple et relativement probable où le noyau résultant est un noyau d'addition, pouvant être considéré comme inerte.

Ceci dit, j'appelle :

Nombre total des neutrons dans l'unité de volume		....	n
— —	neutrogènes	—	m
— —	neutrophages	—	p
— —	inertes	—	l

Dans un pareil milieu, décrivons l'existence d'un neutron né d'une réaction I.

Tout d'abord, il aura dans ce milieu un certain libre parcours moyen ξ. Suivant une expression classique :

$$\xi = \frac{1}{m s_{md} + p s_{pd} + l s_{ld}},$$

où s_{md}, s_{pd}, s_{ld} sont respectivement les sections efficaces de diffusion des neutrons sur les noyaux M, P, L. La connaissance de cette valeur permet d'évaluer les dimensions d'un volume hors duquel la probabilité de diffusion d'un neutron né dans la masse est négligeable. Ce sont les dimensions minima fixées par hypothèse au volume expérimental.

Tout neutron né à l'intérieur de cette région s'y retrouvera donc pratiquement jusqu'à ce qu'il ait réagi avec un noyau. Il naîtra avec une vitesse initiale v_0, qui pourra être très élevée, diffusera sur les noyaux de son entourage et perdra graduellement sa vitesse par chocs élastiques. A chaque instant, cette vitesse sera, en fonction de l'énergie cinétique w du neutron

$$v = \sqrt{\frac{2w}{\mu_1}} \sim \sqrt{w} . 10^6 \text{ cm/sec},$$

en prenant pour masse approximative du neutron

$$\mu_1 = 1{,}6 . 10^{-24} \text{ g},$$

et en exprimant w en électron-volts.

Cependant, à chacun de ces chocs, correspondra une probabilité de réaction avec le noyau heurté. Négligeable à toutes allures pour les chocs sur noyau L, cette probabilité sera une certaine fonction de v pour les noyaux M, et une fonction de v différente pour les noyaux P. C'est en introduisant des sections efficaces d'absorption, différentes des sections efficaces de diffusion, qu'on rend compte habituellement de ces probabilités.

Le neutron perdra donc graduellement sa vitesse par chocs élastiques répétés et, au fur et à mesure que sa vitesse décroîtra, sa probabilité d'absorption dans une réaction I ou II suivra les lois particulières à chacune de ces réactions. Enfin, s'il échappe suffisamment longtemps à toute réaction, il arrivera à ne plus posséder que la vitesse correspondant à l'équilibre thermique avec la matière avoisinante. Quelles que soient les probabilités de réaction I et II pour cette vitesse, du fait qu'il ne peut pratiquement pas sortir du volume expérimental, le neutron thermique finira certainement par réagir avec l'une ou l'autre espèce de noyau.

L'existence d'un neutron dans ces conditions peut donc se résumer ainsi : la probabilité de réaction d'un neutron né dans la masse est égale à l'unité, mais la probabilité de chacune des réactions I et II pour l'ensemble de la vie d'un neutron dépend de toutes les valeurs prises par les sections efficaces pour chacune des deux réactions quand on fait varier la vitesse des neutrons depuis la vitesse initiale jusqu'à celle de l'équilibre thermique. Ce sont ces probabilités globales qui nous importent pour traiter le problème.

Deux cas se présentent particulièrement simplement :

1° Les neutrons réagissent tous, soit d'une manière, soit de l'autre, avant d'avoir atteint, pour l'une comme pour l'autre des deux espèces de noyaux en jeu, une vitesse correspondant à un niveau de résonance. Toutes les réactions I et II se produiront alors avec des neutrons dits « rapides », quoique de vitesses très différentes, et pour lesquels la section de réaction d'un isotope a été jusqu'ici traitée comme une constante, en première approximation tout au moins, dans toute la série des vitesses envisagées;

2° On peut imaginer, tout au contraire, que les neutrons rapides ne donnent lieu qu'à un nombre négligeable de réactions, et que seuls réagissent les neutrons thermiques, dont la vitesse est, par hypothèse, constante. De nouveau les deux sections de réaction auront chacune une valeur unique.

Dans un cas comme dans l'autre, on aura donc affaire à des réactivités constantes pour chaque isotope d'élément chimique. Dans le cas général, au contraire, il y aura des réactions de neutrons rapides, puis se présenteront des niveaux de résonance particuliers à chaque isotope intéressé, enfin une fraction des neutrons parviendra à l'état de neutrons thermiques, lesquels finiront tous par réagir. Il est clair que la répartition des neutrons entre réactions I et II dépendra de toutes les valeurs prises successivement par toutes les sections efficaces d'absorption correspondantes.

Si, autour d'une certaine valeur v de la vitesse, l'une de ces sections devient très grande et si ce niveau de résonance est suffisamment large, peu importeront ensuite les valeurs que pourront prendre toutes les sections pour des neutrons encore plus lents. Il sera donc nécessaire, avant d'aller plus loin, de comparer la courbe de ralentissement par diffusion des neutrons avec les valeurs expérimentales des sections efficaces d'absorption pour les divers groupes de neutrons, lorsqu'elles seront connues.

L'expression moyenne de la perte relative d'énergie d'un neutron par choc élastique sur un noyau de masse atomique μ, grande par rapport à 1, est, en première approximation,

$$\frac{\Delta w}{w} \sim \frac{2}{\mu},$$

donc si, au bout de χ chocs, l'énergie cinétique d'un neutron d'énergie initiale w_0 est devenue w_χ, on aura, en moyenne et approximativement :

$$\chi \sim \frac{\mu}{2} \log \frac{w_0}{w_\chi}.$$

D'autre part, le nombre de chocs subis par un neutron avant absorption peut être considéré égal au rapport des libres parcours moyens respectivement définis au moyen des sections efficaces de diffusion et des sections efficaces d'absorption, soit :

$$\eta = \frac{m s_{md} + p s_{pd} + l s_{ld}}{m s_{ma} + p s_{pa}},$$

où les s_d sont les sections efficaces de diffusion et les s_a les sections efficaces d'absorption des noyaux présents pour les neutrons.

Soit alors : $\chi > \eta$;

ceci signifie que chaque neutron subira plus de chocs, pour perdre élastiquement l'énergie $w_1 - w_2$, que pour réagir : on pourra admettre que tous les neutrons auront réagi avant d'arriver à l'énergie w_2. C'est le premier cas simple envisagé ci-dessus si l'on prend pour w_2 une valeur de l'ordre de quelques centaines d'électron-volts.

Soit au contraire : $\chi < \eta$,

la fraction $\frac{\chi}{\eta}$ des neutrons existant à un instant donné échappera à la réaction dans l'intervalle d'énergie cinétique considéré. Au-dessous de w_2 on pourra alors trouver une ou plusieurs zones de résonance des noyaux M ou P. Celles-ci sont très étroites, mais en revanche les sections efficaces d'absorption qui leur correspondent sont considérables. Elles sont rarement connues expérimentalement, aussi pourra-t-on rarement évaluer la fraction de neutrons qui leur échappera pour aboutir aux neutrons thermiques, pour lesquels se retrouverait la constance de la vitesse.

Il est donc possible d'évaluer dans deux cas extrêmes, à partir de données que l'expérience fournit quelquefois, les valeurs des probabilités globales de réaction entre neutrons et noyaux d'un des isotopes en jeu. Ces valeurs sont alors indépendantes de l'énergie cinétique des neutrons à l'intérieur du domaine d'énergie considérée. Nous verrons plus loin que l'un surtout de ces deux cas, le premier, paraît devoir se réaliser dans les conditions que permet de prévoir la géologie.

Je vais donc supposer que je me trouve dans ce cas favorable, c'est-à-dire que les changements de vitesse subis par les neutrons du fait de leurs chocs sur les noyaux ne modifient pas, en première analyse, les sections efficaces d'absorption que ces noyaux leur présentent. Ceci me permettra de considérer tous les neutrons comme animés d'une même vitesse moyenne $\bar{v}$.

Si les limites d'énergie cinétique entre lesquelles les valeurs adoptées pour s_{pa} et s_{ma} sont w_1 et w_2, on a

$$\bar{v} \sim \frac{\sqrt{w_1} + \sqrt{w_2}}{2} 10^6 \text{ cm/sec},$$

pour w exprimé en électron-volts.

Soient donc n neutrons se déplaçant à une vitesse $\bar{v}$ au milieu des noyaux, approximativement immobiles, du mélange réactif. Je cherche la variation relative $\frac{dn}{n}$ de ce nombre en fonction des réactions I et II qui

se sont produites durant un bref intervalle de temps dt. Le bilan en neutrons d'une réaction I, c'est pour n un accroissement de $(\nu_0 - 1)$ neutrons, et le bilan d'une réaction II, c'est pour n une diminution de 1 neutron. Pendant le temps dt on aura donc, en moyenne,

$$\frac{dn}{n} = (\nu_0 - 1)\, d\varphi_1 - d\varphi_2,$$

où $d\varphi_2$ et $d\varphi_1$ sont les probabilités respectives des réactions I et II pour la même durée de temps dt.

Ces probabilités sont obtenues directement à partir des sections efficaces d'absorption s_{ma} et s_{pa} des noyaux M et P et de la vitesse $\bar{v}$ des neutrons. En effet, pour qu'un neutron se déplaçant à la vitesse $\bar{v}$ soit absorbé dans une réaction I durant le laps de temps dt, il faut qu'il y ait, en moyenne, au moins un noyau M dont le centre de gravité se trouve à l'intérieur du volume balayé à la même vitesse et durant le même temps par l'aire s_{ma}, c'est-à-dire le volume $s_{ma}\,\bar{v}\,dt$. Or il y a m noyaux M dans 1 cm³. Donc le volume dans lequel on trouve, en moyenne, un noyau M est $\frac{1}{m}$ et la probabilité cherchée est égale au rapport de ces deux volumes, soit :

$$d\varphi_1 = m\,\bar{v}\,s_{ma}\,dt.$$

On a de même, *mutatis mutandis*, pour la probabilité afférente aux réactions II :

$$d\varphi_2 = p\,\bar{v}\,s_{pa}\,dt,$$

d'où enfin :

$$\frac{dn}{n} = [(\nu_0 - 1)s_{ma}m - s_{pa}p]\,\bar{v}\,dt,$$

que j'écrirai :

$$\frac{dn}{dt} = [(\nu_0 - 1)s_{ma}\,m - s_{va}\,p]\,\bar{v}\,n.$$

Par des raisonnements analogues, on obtient les deux autres équations nécessaires :

$$\frac{dm}{dt} = - s_{ma}\,\bar{v}\,mn$$

et

$$\frac{dp}{dt} = (\pi_0 s_{ma}\,m - s_{pa}p)\,\bar{v}\,n.$$

J'introduis maintenant, pour simplifier les écritures, les coefficients

$$\boxed{\beta = \frac{s_{ma}}{s_{pa}}} \quad \text{et} \quad \boxed{k = s_{pa}\,\bar{v}}$$

et je donne ainsi au système d'équations différentielles qui régit l'évolution de la réaction dans le temps la forme suivante :

$$\frac{dn}{dt} = [(\nu_0 - 1)\beta m - p]\,kn,$$

$$\frac{dm}{dt} = -\beta kmn,$$

$$\frac{dp}{dt} = (\pi_0 \beta m - p)\,kn.$$

Ce système comporte deux primitives :

$$n + (\nu_0 - 1 - \pi_0)\,m - p = n_0 + (\nu_0 - 1 - \pi_0)\,m_0 - p_0$$

et :

$$\frac{\dfrac{1-\beta}{\beta}\dfrac{p}{m} - \pi_0}{\dfrac{1-\beta}{\beta}\dfrac{p_0}{m_0} - \pi_0} = \left(\frac{m}{m_0}\right)^{\frac{1-\beta}{\beta}}.$$

Condition initiale. — Pour qu'une réaction nucléaire démarre il faut que, à l'instant initial, $\frac{dn}{dt}$ soit positif. Comme il s'agit ici des conditions initiales, on n'a pas le droit de négliger une source de neutrons dont je n'ai pas tenu compte dans l'établissement de l'expression de $\frac{dn}{dt}$, à savoir le bombardement des atomes de béryllium présents dans la masse par les rayons α émis par les noyaux radioactifs. Il est clair que si le neutrogène est lui-même radioactif, comme dans le cas de l'uranium, son action et celle de ses descendants en équilibre avec lui sera dominante au début de la réaction.

Mais la réaction du béryllium et, accessoirement, les autres réactions possibles du même type, fourniront un débit constant de neutrons. Si la réaction par chaînes peut démarrer, il arrivera un moment où son débit rejoindra celui du béryllium, après quoi ce dernier perdra toute importance. C'est pourquoi je l'ai négligé, mais je serai amené à en tenir compte pour le choix des conditions initiales.

Supposons qu'il n'y ait pas de béryllium dans la masse et que la réaction soit amorcée depuis l'extérieur, par une réaction secondaire due à la pénétration fortuite d'un rayon cosmique très dur par exemple. Alors la condition

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_0 > 0$$

donne

$$(\nu_0 - 1)\beta m_0 - p_0 > 0,$$

en marquant de l'indice zéro les valeurs initiales des grandeurs intéressées. Cette inégalité fournit pour la stabilité nucléaire de tout mélange matériel une condition spécifique

$$p_0 > (\nu_0 - 1)\beta m_0.$$

Au contraire, je n'aurai à envisager ici que les cas rares où un véritable accident naturel aura établi l'inégalité inverse

$$p_0 < (\nu_0 - 1)\beta m_0.$$

Je pose donc à partir de maintenant :

$$p_0 = (\nu_0 - 1)\beta m_0 (1 - \varepsilon)$$

avec

$$0 < \varepsilon \ll 1.$$

Il faut ensuite tenir compte du débit constant de neutrons dû aux réactions des rayons α et du béryllium. Ce débit s'exprimerait par une équation de la forme

$$\frac{dn}{dt} = \omega.$$

Je donnerai plus loin une évaluation de l'ordre de grandeur de ω. Ce que je veux simplement indiquer ici c'est que, à cause de ω, la réaction pourrait démarrer déjà pour $\varepsilon = 0$ ou même très légèrement négatif. L'analyse faite en ce moment ne donnera donc pas de résultats applicables à la période des débuts de la réaction. J'ai déjà dit que l'amorçage pourra, de son côté, nécessiter un traitement discontinu. Je tirerai de la connaissance de ω une limite inférieure de ε au-dessous de laquelle les expressions que je vais calculer ne pourront pas être appliquées.

Ceci dit, portant la nouvelle expression de p_0 dans les deux primitives du système fondamental, j'obtiens :

$$n + (\nu_0 - 1 - \pi_0)\, m - p = n_0 + \{(\nu_0 - 1)[1 + \beta(1-\varepsilon)] - \pi_0\}\, m_0$$

et :

$$\frac{\frac{1-\beta}{\beta}\frac{p}{m} - \pi_0}{(\nu_0 - 1)(1-\beta)(1-\varepsilon) - \pi_0} = \left(\frac{m}{m_0}\right)^{\frac{1-\beta}{\beta}}.$$

Je vais maintenant exprimer les diverses variables en fonction de l'inconnue auxiliaire :

$$\boxed{x = \frac{m_0 - m}{m_0}}.$$

Cette variable mesure la consommation relative, à un moment donné, en noyaux neutrogènes depuis le début de la réaction. La chaleur dégagée, qui à son tour commande tout le phénomène macroscopique, est proportionnelle à cette consommation.

On a d'abord

$$m = m_0(1 - x),$$

de la deuxième primitive on tire ensuite

$$p = \frac{\beta}{1-\beta}\left\{[(\nu_0 - 1)(1-\beta)(1-\varepsilon) - \pi_0](1-x)^{\frac{1-\beta}{\beta}} + \pi_0\right\}(1-x)\, m_0,$$

et enfin, en portant cette valeur dans la première primitive, on a

$$n = n_0 + (\nu_0 - 1)[1 - \beta(1-\varepsilon) - \pi_0]\, m_0 - \left(\nu_0 - 1 - \frac{\pi_0}{1-\beta}\right) m_0 (1-x)$$
$$+ \frac{\beta}{1-\beta}[(\nu_0 - 1)(1-\beta)(1-\varepsilon) - \pi_0]\, m_0 (1-x)^{\frac{1}{\beta}}.$$

Dans la deuxième équation du système

$$\mathrm{d}t = -\frac{1}{\beta k}\frac{\mathrm{d}m}{mn},$$

m et n sont donc maintenant fonctions de x uniquement. Cette équation est l'équation cinétique de la réaction nucléaire.

Je suis obligé d'écarter le cas $\beta = 1$, où il y a indétermination sur l'expression de p. Ce cas se traite à part et mène à une expression qui n'est pas intégrable simplement. Je la laisserai donc de côté dans la suite et poserai

$$\boxed{\beta \neq 1}.$$

L'équation cinétique n'est pas intégrable simplement dans le cas général. Mais je montrerai dans la deuxième partie de cette étude que, bien avant que la consommation en neutrogènes ait atteint une valeur de l'ordre de grandeur de l'unité, la réaction est arrêtée par ses propres effets mécaniques. Je peux donc restreindre mon analyse au cas

$$\boxed{x \ll 1}$$

et écrire

$$(1 - x)^{\frac{1}{\beta}} \sim 1 - \frac{x}{\beta} + \frac{1-\beta}{2\beta^2}x^2.$$

L'expression de n devient alors

$$n = n_0 + (\nu_0 - 1)\varepsilon\, m_0 x + \frac{(\nu_0 - 1)(1-\beta)(1-\varepsilon) - \pi_0}{2\beta}\, m_0 x^2.$$

Pour simplifier les calculs, je pose

$$n = Ax_2 + Bx + C$$

avec

$$A = \frac{(\nu_0 - 1)(1-\beta)(1-\varepsilon) - \pi_0}{2\beta},$$
$$B = (\nu_0 - 1)\varepsilon\, m_0,$$
$$C = n_0,$$

et l'équation cinétique s'écrit

$$\mathrm{d}t = \frac{1}{\beta k}\frac{\mathrm{d}x}{(1-x)(Ax^2 + Bx + C)}.$$

Son intégration dépend du signe du discriminant du trinome

$$Ax^2 + Bx + C,$$

que j'appellerai Δ. On a

$$\Delta = B^2 - 4AC$$
$$= \left[(\nu_0 - 1)^2\varepsilon^2 - 2\frac{(\nu_0 - 1)(1-\beta)(1-\varepsilon) - \pi_0}{\beta}\frac{n_0}{m_0}\right] m_0^2.$$

On voit que

Δ est positif,

1° si $\beta > 1$;

2° pour $\beta < 1$, si

$$\pi_0 \geq (\nu_0 - 1)(1-\beta)(1-\varepsilon),$$

et que pour $\beta < 1$ et

$$\pi_0 < (\nu_0 - 1)(1-\beta)(1-\varepsilon),$$

Δ est positif, nul, ou négatif suivant que ε est plus grand que, égal à ou plus petit que

$$\sqrt{2\frac{(\nu_0 - 1)(1-\beta)(1-\varepsilon) - \pi_0}{(\nu_0 - 1)^2\beta}\frac{n_0}{m_0}} \sim \sqrt{\frac{n_0}{m_0}}.$$

<u>I pour $\Delta > 0$.</u>

L'intégration de l'équation cinétique donne :

$$t = \frac{2{,}3}{(A + B + C)\beta k}$$
$$\times\left[\frac{1}{2}\log_{10}\frac{Ax^2 + Bx + C}{C(1-x)^2} + \frac{2A - B}{2\sqrt{\Delta}}\log_{10}\left|\frac{(B + \sqrt{\Delta})x + 2C}{(B - \sqrt{\Delta})x + 2C}\right|\right].$$

Je continue à négliger x en face de 1, et en outre

je peux négliger B et C en face de A, d'où

$$t \sim \frac{2,3}{A\beta k}\left[\frac{1}{2}\log_{10}\frac{|Ax^2+Bx+C|}{C}+\frac{A}{\sqrt{\Delta}}\log_{10}\left|\frac{(B+\sqrt{\Delta})x+2C}{(B-\sqrt{\Delta})x+2C}\right|\right].$$

On voit que si le trinome $Ax^2 + Bx + C$ s'annule le premier terme deviendra infini. Étant dans le cas où le discriminant est positif, je cherche pour quelles valeurs des paramètres ce trinome a une racine dont la valeur convienne pour x, c'est-à-dire soit comprise entre 0 et 1.

1° Lorsque $A < 0$, une racine se trouve effectivement comprise entre 0 et 1, l'autre étant négative. Il en résulte que x ne pourra atteindre la valeur limite x_M, qui est la racine positive du trinome $Ax^2 + Bx + C$, que pour un temps infini. Autrement dit : x_M sera la limite supérieure de la consommation en neutrogènes entraînée par la réaction et cette limite ne sera atteinte qu'infiniment lentement.

La racine négative du trinome ayant une valeur très proche de zéro, la valeur approchée de x_M est

$$x_M \sim -\frac{B}{A} = \frac{(\nu_0-1)\beta\varepsilon}{\pi_0-(\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon)}.$$

En général, l'ordre de grandeur de x_M sera donc celui de ε, mais comme la vitesse de la réaction sera infiniment petite, ε qui varie lentement tant que persiste la cause de l'instabilité nucléaire du mélange réagissant, aura le temps de changer de valeur. La réaction continuera donc au fur et à mesure de cette variation dont la vitesse est celle d'un phénomène géologique. Pratiquement, on ne pourra avoir ainsi qu'un très lent dégagement de chaleur, incapable de produire les effets brisants recherchés. On peut dire que, du point de vue macroscopique, la réaction, une fois amorcée, a démarré, mais s'est trouvée ralentie au point de ne jamais dépasser un niveau négligeable quant à ses effets.

Donc, pour $A < 0$, c'est-à-dire pour $\beta > 1$, ou bien, lorsque $\beta < 1$, pour

$$\pi_0 > (\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon),$$

la matière sera nucléairement stable. Même si, fortuitement, la condition fondamentale de stabilité

$$p_0 > (\nu_0-1)\beta m_0$$

se trouvait violée, le développement de la réaction, en provoquant une consommation de neutrogènes trop grande par rapport à la consommation de neutrophages, se freinerait automatiquement. L'équilibre nucléaire est stable.

Néanmoins, si on fait tendre π_0 vers $(\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon)$, on voit que la limite s'élève et tend vers 1. La réaction, alors, tendrait à devenir complète. Donc sa partie intéressante n'exigerait plus pour se développer un temps infini. On s'approche ainsi du cas :

2° $A = 0$, c'est-à-dire

$$\pi_0 = (\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon).$$

Dans ce cas particulier l'équation cinétique devient

$$\mathrm{d}t = \frac{1}{\beta k}\frac{\mathrm{d}x}{(1-x)(Bx+C)},$$

dont l'intégration donne

$$t = \frac{2,3}{(B+C)\beta k}\log_{10}\left[\frac{1}{1-x}+\frac{B}{C}\frac{x}{1-x}\right].$$

En négligeant, comme toujours, x en face de 1 et C en face de B, et en introduisant les valeurs de B et de C on obtient

$$t \sim \frac{2,3}{(\nu_0-1)\varepsilon\beta k m_0}\log_{10}\left[1+(\nu_0-1)\varepsilon\frac{m_0}{n_0}x\right],$$

ici la réaction est complète dans un temps limité, et c'est le coefficient

$$\frac{2,3}{(\nu_0-1)\varepsilon\beta k m_0}$$

qui fournit l'échelle des temps du phénomène. Les débuts de la réaction ne peuvent pas être étudiés par cette théorie, pour les raisons que j'ai indiquées plus haut. On verra plus loin, d'autre part, que les valeurs intéressantes de x sont d'un ordre de grandeur supérieur à $\frac{n_0}{m_0\varepsilon}$. On peut donc encore, pour ces valeurs de x, négliger l'unité dans l'argument du logarithme et l'on obtient pour t l'expression purement logarithmique

$$t \sim \frac{2,3}{(\nu_0-1)\varepsilon\beta k m_0}\left[\log_{10}(\nu_0-1)\frac{m_0}{n_0}\varepsilon+\log_{10}x\right].$$

La réaction sera donc exponentielle : ce sera une explosion.

3° Soit enfin $A > 0$.

Je reprends l'expression générale approchée de t donnée pour $\Delta > 0$:

$$t \sim \frac{2,3}{A\beta k}\left[\frac{1}{2}\log_{10}\frac{|Ax^2+Bx+C|}{C}+\frac{A}{\sqrt{\Delta}}\log_{10}\left|\frac{(B+\sqrt{\Delta})x+2C}{(B-\sqrt{\Delta})x+2C}\right|\right].$$

Mais maintenant les deux racines du trinome sont négatives, aucune ne convient donc comme valeur de x et la réaction est complète. En outre, puisque le trinome ne s'annule jamais, le premier terme de t est négligeable tout entier en face du second à cause du coefficient $\frac{A}{\sqrt{\Delta}}$ de ce dernier, et l'on peut écrire

$$t \sim \frac{2,3}{\sqrt{\Delta}\beta k}\log_{10}\left|\frac{(B+\sqrt{\Delta})x+2C}{(B-\sqrt{\Delta})x+2C}\right|.$$

De nouveau, l'expression de t est purement logarithmique, et le coefficient du logarithme est inversement proportionnel à $\sqrt{\Delta}$. Or ce coefficient mesure l'échelle des temps de la réaction. On voit donc que si l'on fait tendre Δ vers zéro, c'est-à-dire si ε tend vers

$$2\sqrt{\frac{(\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon)-\pi_0}{(\nu_0-1)\beta}}\sqrt{\frac{n_0}{m_0}} \sim \sqrt{\frac{n_0}{m_0}},$$

la réaction se ralentira de plus en plus. Comme ce sont les réactions vives que je recherche seules, je poserai donc

$$\varepsilon \geqslant \sqrt{\frac{n_0}{m_0}},$$

ce qui me ramène au cas précédent. On aura, en effet, $B^2 \geqslant 4\,AC$, et l'on pourra écrire $\Delta \sim B^2$, d'où

$$t \sim \frac{2,3}{B\beta k}\log_{10}\left(\frac{B}{C}x+1\right)$$

qui donne, pour les valeurs intéressantes de x,

$$t = \frac{2,3}{(\nu_0-1)\varepsilon\beta k m_0}\left[\log_{10}(\nu_0-1)\frac{m_0}{n_0}\varepsilon + \log x\right].$$

II. Soit $\Delta = 0$.

Alors

$$Ax^2+Bx+C = A\left(x+\frac{B}{2A}\right)^2$$

et l'intégration de l'équation cinétique donne

$$t = \frac{1}{\beta k}\left[2,3\log_{10}\frac{2Ax+B}{B(1-x)} + \frac{4A^2x}{2ABx+B^2}\right].$$

Pour les valeurs intéressantes de x, le deuxième terme est réduit à la constante $2\frac{A}{B}$ et l'on peut écrire, avec les approximations habituelles,

$$t \sim \frac{1}{\beta k}\left(2,3\log_{10}2\frac{A}{B}x + 2\frac{A}{B}\right).$$

La réaction est toujours complète et n'est pas infiniment ralentie, mais l'échelle des temps s'est considérablement dilatée comme on peut le voir en comparant le coefficient $\frac{1}{\beta k}$ à celui des cas précédents. Le phénomène évoluerait encore beaucoup plus lentement que les phénomènes géologiques qui l'auraient provoqué : il est entièrement négligeable.

III. Soit enfin $\Delta < 0$.

L'intégration de l'équation cinétique donne alors

$$t = \frac{1}{(A+B+C)\beta k}\left\{1,15\log_{10}\frac{|Ax^2+Bx+C|}{C(1-x)^2} + \frac{2A-B}{\sqrt{-\Delta}}\left[\operatorname{arctg}\frac{2Ax+B}{\sqrt{-\Delta}} - \operatorname{arctg}\frac{B}{\sqrt{-\Delta}}\right]\right\},$$

ou, avec les approximations habituelles,

$$t \sim \frac{1}{A\beta k}\left\{1,15\log_{10}\frac{|Ax^2+Bx+C|}{C} + \frac{2A}{\sqrt{-\Delta}}\left[\operatorname{arctg}\frac{2Ax+B}{\sqrt{-\Delta}} - \operatorname{arctg}\frac{B}{\sqrt{-\Delta}}\right]\right\}.$$

L'absence de racines du trinome permet ensuite de négliger le premier terme en face du second et l'on a

$$t \sim \frac{2}{\sqrt{-\Delta}\,\beta k}\left(\operatorname{arctg}\frac{2Ax+B}{\sqrt{-\Delta}} - \operatorname{arctg}\frac{B}{\sqrt{-\Delta}}\right).$$

La réaction est encore complète. On trouve simplement un arctg au lieu d'un logarithme, avec le même coefficient que pour $\Delta > 0$. Il résulte de là que, si l'on fait varier ε en tendant vers la valeur qui annule le discriminant, on ralentit la réaction au point de la rendre négligeable et que ce ne serait que pour des valeurs nettement négatives de Δ, c'est-à-dire pour

$$\varepsilon \ll \sqrt{\frac{n_0}{m_0}},$$

qu'on retrouverait des réactions rapides.

A ce moment l'allure de la fonction arctg donnerait d'ailleurs des réactions beaucoup plus lentes au début que dans le cas $\Delta > 0$ mais ensuite infiniment rapides, et l'on pourrait se demander si la température du milieu ne devrait pas s'élever au niveau des températures stellaires, le débit de chaleur devenant trop rapide pour que ses effets mécaniques aient le temps de désamorcer la réaction. Je montrerai plus loin qu'en fait ce n'est pas en milieu illimité, mais très limité au contraire, quoique grand par rapport au libre parcours moyen des neutrons, que porteront les applications. Il en résultera en particulier qu'on ne pourra pas prendre pour ε des valeurs assez petites pour vérifier l'inégalité

$$\varepsilon \ll \sqrt{\frac{n_0}{m_0}},$$

de sorte que ce dernier cas, qui ne correspond évidemment à aucune réalité en géophysique, ne peut pas, en effet, se présenter en pratique.

Par contre, si l'on ne peut pas prendre

$$\varepsilon \ll \sqrt{\frac{n_0}{m_0}},$$

nous avons vu qu'il fallait, pour avoir une réaction vive, sauter à des valeurs de ε telles que

$$\varepsilon \geqslant \sqrt{\frac{n_0}{m_0}},$$

et finalement le seul cas susceptible d'applications sera donc caractérisé ainsi :

$$\beta < 1, \qquad \pi_0 \leqq (\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon), \qquad \varepsilon \geqslant \sqrt{\frac{n_0}{m_0}}.$$

L'étude de l'équation cinétique est maintenant achevée. Les résultats tirés de cette analyse sont :

A. Conditions générales de stabilité nucléaire de la matière. — 1° *Condition statique*

$$p_0 > (\nu_0-1)\beta m_0,$$

avec la réserve faite plus haut, à cause du débit constant de neutrons dû au béryllium bombardé par rayons α.

A cause de ce débit de neutrons, l'instabilité pourra en fait se manifester pour des valeurs de p_0 légèrement supérieures à $(\nu_0-1)\beta m_0$, au lieu qu'elles doivent être légèrement inférieures. La théorie donnée ici ne pourrait s'appliquer aux débuts de la réaction que pour des mélanges dépourvus d'élé-

ments réagissant comme le béryllium. Dans des mélanges normalement constitués, au contraire, le début d'une réaction sera non seulement masqué, mais entièrement modifié par rapport à la présente théorie.

2° *Conditions dynamiques*

$$\beta > 1,$$

ou, si $\beta < 1, \qquad \pi_0 > (\nu_0 - 1)(1 - \beta)(1 - \varepsilon).$

La seconde de ces deux conditions ne peut évidemment avoir lieu que pour $\beta < 1$ mais ce sont pourtant deux conditions physiquement indépendantes puisque β se réfère aux sections efficaces d'absorption des noyaux tandis que ν_0 et π_0 sont les rendements des réactions élémentaires.

B. Le Tableau ci-dessous résume l'allure de la fonction $t = f(x)$ et les conclusions qu'on peut en tirer, selon les valeurs des paramètres de l'équation cinétique.

<table>
<tr><th colspan="3">PARAMÈTRES.</th><th>A.</th><th>Δ.</th><th>Racines de $Ax^2 + Bx + C$.</th><th>$t = f(x)$.</th><th>Réaction.</th><th>Effets macroscopiques.</th></tr>
<tr><td colspan="3">$\beta > 1$</td><td rowspan="2">$A < 0$</td><td rowspan="4">$\Delta > 0$</td><td rowspan="2">1 racine négative. 1 racine positive, généralement $\sim \varepsilon$, mais tendant vers l'infini quand A tend vers 0.</td><td rowspan="2">t est infini quand x atteint la valeur de la racine positive du trinome.</td><td rowspan="2">La réaction est infiniment lente et limitée à une consommation relative de l'ordre de ε. Quand π_0 tend vers $(\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon)$, la réaction devient complète et rapide.</td><td rowspan="2">Négligeables, à la fois à cause de la lenteur et de la limitation de la réaction, sauf quand π_0 tend vers $(\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon)$.</td></tr>
<tr><td rowspan="5">$\beta < 1$</td><td colspan="2">$\pi_0 > (\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon)$</td></tr>
<tr><td colspan="2">$\pi_0 = (\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon)$</td><td>$A = 0$</td><td>/</td><td rowspan="2">t est une fonction approximativement logarithmique de x. Le coefficient du logarithme croît quand Δ tend vers 0.</td><td rowspan="2">La réaction est complète et rapide. L'échelle des temps croît quand ε tend vers $\sqrt{\frac{n_0}{m_0}}$.</td><td rowspan="2">Explosion d'autant plus paresseuse que ε est plus proche de $\sqrt{\frac{n_0}{m_0}}$.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">$\pi_0 < (\nu_0-1)(1-\beta)(1-\varepsilon)$</td><td>$\varepsilon \gg \sqrt{\frac{n_0}{m_0}}$</td><td rowspan="3">$A > 0$</td><td>2 racines négatives.</td></tr>
<tr><td>$\varepsilon \sim \sqrt{\frac{n_0}{m_0}}$</td><td>$\Delta = 0$</td><td>1 racine double négative.</td><td>t est une fonction approximativement logarithmique de x.</td><td>La réaction est complète, mais très lente.</td><td>Négligeables, à cause de la lenteur de la réaction.</td></tr>
<tr><td>$\varepsilon \ll \sqrt{\frac{n_0}{m_0}}$</td><td>$\Delta < 0$</td><td>Pas de racines.</td><td>t est une fonction approximativement arctg x. Le coefficient croît quand Δ tend vers 0.</td><td>La réaction est complète, lente au début et infiniment rapide à la fin. L'échelle des temps croît quand ε tend vers $\sqrt{\frac{n_0}{m_0}}$.</td><td>Explosion très brisante. En pratique, la limitation du domaine de la réaction interdit de si petites valeurs de ε.</td></tr>
</table>

Il reste à examiner les répercussions thermodynamiques et mécaniques que pourrait avoir le phénomène étudié ci-dessus.

(A suivre.)

Manuscrit reçu le 20 juillet 1939.

REMARQUES SUR LA RELATION DE GIBBS ET LES FORMULES D'ADSORPTION

Par M. A. BOUTARIC.

Faculté des Sciences de Dijon, Laboratoire de Physique.

Sommaire. — L'auteur donne d'abord de la relation de Gibbs relative à l'adsorption une démonstration simple mettant nettement en évidence les hypothèses sur lesquelles elle repose et la portée des indications qu'elle est susceptible de fournir. A partir de diverses formules qui ont été proposées pour lier la concentration d'adsorption par unité de surface u à la concentration c de la solution, il montre que la relation entre la diminution $p = \gamma_0 - \gamma$ de la tension superficielle due à la présence des molécules adsorbées et la concentration u de ces molécules est de la forme générale

$$p = \frac{RT}{m} u,$$

m devenant égal à l'unité lorsque l'adsorption est régie par la formule de Langmuir-Perrin.

Inversement, à partir des lois qui relient la tension superficielle de la solution à la concentration u des molécules adsorbées superficiellement, l'auteur retrouve les diverses formes que peuvent prendre les relations reliant u et c.

Relation de Gibbs. — On doit à Gibbs une formule très générale relative à l'adsorption dont on donne souvent dans les traités de chimie physique des démonstrations compliquées. Nous nous proposons d'établir cette relation d'une manière extrêmement simple, mettant nettement en évidence les hypothèses sur lesquelles elle repose et la portée des indications qu'elle est susceptible de fournir.

Considérons une solution de volume v et de pression osmotique π, séparée d'une autre phase liquide ou gazeuse par une surface d'aire s sur laquelle la tension superficielle a une valeur γ et imaginons qu'on lui fasse subir une transformation isothermique réversible au cours de laquelle son volume augmente de dv et sa surface de ds. Le travail effectué par la solution contre les forces extérieures, qui représente la diminution d'énergie libre de cette solution relative à la transformation envisagée, a pour expression

$$\mathrm{d}A = \pi \,\mathrm{d}v - \gamma \,\mathrm{d}s.$$

La condition que dA soit une différentielle exacte se traduit par la relation

$$\frac{\partial \pi}{\partial s} = -\frac{\partial \gamma}{\partial v}. \tag{1}$$

En désignant par c la concentration à l'intérieur de la solution, exprimée par exemple en molécules-grammes par unité de volume, et introduisant les dérivées partielles $\frac{\partial c}{\partial v}$ et $\frac{\partial c}{\partial s}$, on peut mettre l'équation (1) sous la forme

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial s} = -\frac{\partial \gamma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial v}. \tag{2}$$

S'il se produit un phénomène d'adsorption, la concentration éprouvera une variation au voisinage de la surface de séparation de la solution et de l'autre phase avec laquelle elle est en contact.

En représentant par u l'excès (positif ou négatif) de concentration exprimée en molécules-grammes par unité d'aire, on voit que la masse totale m du corps dissous a pour expression

$$m = us + cv. \tag{3}$$

La masse m du corps dissous reste évidemment invariable quelles que soient les transformations éprouvées par la solution. A température invariable, une transformation élémentaire faisant varier de dv et de ds le volume et la surface de la solution déterminera une variation dc de la concentration en volume et, par suite, une variation $\frac{\partial u}{\partial c}$ dc de la concentration superficielle u.

Par différentiation la relation (3) fournit :

$$u \,\mathrm{d}s + s \frac{\partial u}{\partial c} \mathrm{d}c + c \,\mathrm{d}v + v \,\mathrm{d}c = 0, \tag{4}$$

c'est-à-dire

$$-\left(v + s \frac{\partial u}{\partial c}\right) \mathrm{d}c = u \,\mathrm{d}s + c \,\mathrm{d}v,$$

d'où l'on tire

$$\frac{\partial c}{\partial s} = -\frac{u}{v + s \frac{\partial u}{\partial c}},$$

$$\frac{\partial c}{\partial v} = -\frac{c}{v + s \frac{\partial u}{\partial c}}.$$

Portant ces valeurs de $\frac{\partial c}{\partial s}$ et $\frac{\partial c}{\partial v}$ dans l'équation (2), on obtient

$$u \frac{\partial \pi}{\partial c} = -c \frac{\partial \gamma}{\partial c}. \tag{5}$$

L'équation (5) représente la relation de Gibbs sous sa forme la plus générale. Si l'on tient compte de la loi de Van' t Hoff reliant la pression osmotique π de la solution à sa concentration

$$\pi = iRTc,$$

on obtient la forme courante de la relation de Gibbs

$$u = -\frac{c}{iRT}\frac{\partial\gamma}{\partial c}. \qquad (5\,bis)$$

Loi reliant la pression superficielle à la concentration d'adsorption. — La formule de Gibbs établit une relation entre : 1° la loi exprimant la concentration des molécules adsorbées à la surface de la solution en fonction de la concentration de cette solution; 2° la loi rattachant la tension superficielle sur cette surface à la concentration des molécules dissoutes.

Désignant par γ_0 la tension superficielle du solvant pur, par γ celle de la solution, la différence $\gamma_0 - \gamma$ représente la pression superficielle p exercée par les molécules adsorbées superficiellement (1)

$$p = \gamma_0 - \gamma.$$

Introduisant cette pression superficielle dans la formule de Gibbs, celle-ci s'écrit

$$u = \frac{c}{RT}\frac{\partial p}{\partial c}, \qquad (6)$$

d'où l'on tire

$$\partial p = RTu\frac{\partial c}{c}. \qquad (7)$$

La relation précédente permet d'obtenir p en fonction de u par une intégration si l'on se donne la relation existant entre u et c. Examinons successivement les diverses formules qui ont été proposées pour traduire cette relation.

1° Supposons que la concentration u des molécules adsorbées soit reliée à la concentration c de la solution par la formule de Langmuir-Perrin :

$$u = \frac{kac}{1 + kc},$$

a désignant la concentration de la couche d'adsorption lorsque la saturation est réalisée. On en tire :

$$c = \frac{1}{k}\frac{u}{a - u}$$

qui fournit

$$\frac{\mathrm{d}c}{c} = \frac{a\,\mathrm{d}u}{u(a-u)}.$$

Portant cette valeur de $\frac{\mathrm{d}c}{c}$ dans la relation (7), on obtient

$$\partial p = RT\frac{a\,\mathrm{d}u}{a - u}$$

qui fournit

$$p = RTa\log_e\frac{a}{a - u}. \qquad (8)$$

Pour de très faibles valeurs de u l'équation (8), dans laquelle on développe $\log_e\frac{a}{a-u}$ en fonction des puissances croissantes de $\frac{u}{a}$ en limitant le développement à son premier terme, fournit

$$p = RTu. \qquad (8\,bis)$$

2° Si l'adsorption est régie par la formule de Freundlich

$$u = Ac^m,$$

où m désigne un nombre inférieur à l'unité, on obtient

$$\frac{\mathrm{d}c}{c} = \frac{1}{m}\frac{\mathrm{d}u}{u}.$$

Cette valeur portée dans l'équation (7) fournit

$$\mathrm{d}p = \frac{RT}{m}\,\mathrm{d}u,$$

c'est-à-dire

$$p = \frac{RT}{m}\,u. \qquad (9)$$

3° La formule d'adsorption plus générale indiquée par Chakravarti et Dhar (2) et sur laquelle nous avons nous-même appelé l'attention en la considérant comme une généralisation de la formule de Langmuir-Perrin (3)

$$u = \frac{kac^m}{1 + kc^m}$$

s'écrit, en effet,

$$c^m = \frac{u}{k(a-u)}$$

et fournit la condition

$$m\frac{\mathrm{d}c}{c} = \frac{a\,\mathrm{d}u}{u(a-u)}$$

(1) Plus généralement, si l'on considère une solution en contact avec une autre phase gazeuse ou liquide, γ_0 représentera la tension superficielle sur cette surface de séparation pour le solvant pur et γ la tension superficielle relative à la solution. Le terme de pression superficielle que nous utilisons ici pour désigner la différence $\gamma_0 - \gamma$ signifie simplement que la présence des molécules adsorbées se traduit par une diminution de la tension superficielle et ne suppose pas que l'on apporte un changement quelconque à la définition de cette tension superficielle. On pourrait lui donner un tout autre nom sans avoir à modifier en rien les déductions qui suivent. En particulier, il ne nous paraît pas que les intéressantes remarques formulées par Léon Brillouin sur les deux définitions différentes de la tension superficielle (*Journal de Physique et le Radium*, 1938, 7e série, IX, p. 462) soient susceptibles d'en modifier les conclusions.

(2) MM. Chakravarti et N. R. Dhar, *Kolloid Zeitschrift*, 1927, Band **43**, S. 377.

(3) A. Boutaric, *Journal de Chimie physique*, mai 1938, n° **5**, XXXV, p. 158, et *Revue générale des Sciences*, 1938, XLIX, p. 346.

qui, portée dans l'équation (7), conduit à la relation

$$\mathrm{d}p = \frac{RT}{m}\,\frac{a\,\mathrm{d}u}{a-u}.$$

Par intégration on obtient

$$p = \frac{RT}{m}\,a \log_e \frac{a}{a-u}$$

qui, pour de très faibles valeurs de $\frac{u}{a}$, se réduit à

$$p = \frac{RT}{m}\,u.$$

En résumé, quelle que soit la relation reliant la concentration d'adsorption u à la concentration de la solution, on voit que pour de très faibles valeurs de cette concentration (et par suite pour de très faibles valeurs de la concentration d'adsorption), la formule reliant la pression superficielle à la concentration des molécules adsorbées superficiellement est analogue à la formule reliant la pression osmotique π et la concentration c :

$$\pi = RTc,$$

où R désigne un coefficient égal à la constante des gaz parfaits. Dans le cas le plus général, on a

$$p = \frac{RT}{m}\,u, \tag{11}$$

le coefficient m étant inférieur ou au plus égal à l'unité et devenant égal à 1 lorsque l'adsorption obéit à la formule de Langmuir-Perrin, en sorte que c'est seulement dans ce dernier cas que la relation entre la pression superficielle et la concentration de la couche superficielle devient identique à la loi des gaz parfaits ([4]).

En désignant par n l'inverse de l'exposant m qui intervient dans les formules de Freundlich ou de Chakravarti et Dhar, on peut écrire l'équation (11) sous la forme

$$p = RTnu. \tag{11 bis}$$

Dans le cas où l'adsorption obéit aux lois de Freundlich et de Chakravarti et Dhar, tout se passe comme si chacune des molécules adsorbées intervenait du point de vue de la variation de tension superficielle comme le font n molécules simples pour une adsorption obéissant à la loi de Langmuir-Perrin.

Toutes les formules reliant la pression superficielle p et la concentration d'adsorption u subsistent lorsque la présence du corps dissous a pour effet d'élever la tension superficielle, $\gamma_0 - \gamma$ et u devenant alors négatifs.

Dans le cas où l'adsorption se traduit par une accumulation de molécules dissoutes dans la couche superficielle, la relation

$$p = \frac{RT}{m}\,u \tag{11}$$

reste valable quelque faible que soit la concentration d'équilibre c dans la solution et doit subsister, même quand cette concentration est sensiblement nulle, comme dans le cas de couches superficielles fournies par des corps à peu près insolubles tels que les acides gras supérieurs, à condition toutefois qu'il existe un équilibre réversible entre la solution et la couche superficielle. Il est curieux de remarquer que la relation entre $p = \gamma_0 - \gamma$ et u, à laquelle conduit la formule de Gibbs sans aucune hypothèse supplémentaire susceptible de modifier la signification de γ_0 ou de γ, est identique à la relation que les mesures expérimentales ont permis d'établir entre la pression et la concentration superficielles des couches monomoléculaires à la surface des liquides.

Établissement théorique des formules d'adsorption. — Ainsi que nous l'avons montré ci-dessus, il est possible, connaissant la loi qui relie la concentration d'adsorption u à la concentration c d'une solution, de calculer la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration des molécules adsorbées superficiellement. Inversement, connaissant la loi qui relie la tension superficielle γ de la solution à la concentration u des molécules adsorbées superficiellement, on peut, à partir de la formule de Gibbs, établir la relation existant entre u et c.

L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire concernant la relation entre γ et u consiste à admettre que, tout au moins pour de faibles valeurs de u, la tension superficielle γ varie linéairement en fonction de la concentration u des molécules adsorbées

$$\gamma = \gamma_0 - Ku, \tag{12}$$

γ_0 désignant la tension superficielle du solvant pur et K un coefficient numérique qui, *a priori*, semble pouvoir dépendre de la nature des molécules adsorbées et de la nature de la phase (liquide ou gazeuse) en contact avec la solution.

De l'équation (12) on tire

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c} = -K\,\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}c}$$

qui, porté dans la formule de Gibbs, fournit

$$u = \frac{c}{RT}\,K\,\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}c},$$

d'où l'on tire

$$\frac{\mathrm{d}u}{u} = \frac{RT}{K}\,\frac{\mathrm{d}c}{c}.$$

([4]) En réalité, toute formule d'adsorption dans laquelle la concentration d'adsorption s'exprime par une fonction entière de la concentration de la solution

$$u = Ac + Bc^2 + Cc^3 + \ldots$$

conduirait, pour la relation entre p et u, à une formule identique à celle des gaz parfaits quelles que soient les valeurs des constantes $A, B, C, \ldots$, en sorte que la vérification expérimentale de la relation $p = RTu$ pour de faibles valeurs de u ne paraît pas apporter d'argument bien probant en faveur de la formule de Langmuir-Perrin.

Si l'on pose $\frac{RT}{K} = m$, l'intégration de l'équation différentielle précédente fournit

$$\log_e u = m \log_e c + \log A,$$

c'est-à-dire

$$u = Ac^m.$$

On aboutit ainsi à la formule de Freundlich. Mais, d'une part, on a supposé qu'on se limitait aux cas où les concentrations u, et par suite c, sont très faibles, en sorte que la conclusion obtenue n'est valable que lorsque cette hypothèse se trouve réalisée. D'autre part, dans l'équation (12) la constante K n'a pas été précisée; comme l'on a

$$m = \frac{RT}{K},$$

on voit que si la constante K est égale à RT on obtient alors

$$u = Ac,$$

cas particulier de la formule de Langmuir pour de très faibles concentrations.

Certains auteurs ([5]) ont suivi un raisonnement analogue pour établir la formule d'adsorption des gaz par les solides. Ils ont supposé que la notion de tension superficielle d'un solide a un sens physique, bien que nous n'ayons encore aucun moyen de la mesurer, et que cette tension superficielle est modifiée par les molécules gazeuses adsorbées. Admettant, comme nous l'avons fait précédemment, que la tension superficielle varie linéairement en fonction de la concentration u des molécules adsorbées et appliquant la formule de Gibbs, on montre que l'adsorption du gaz est régie par la formule de Freundlich. Mais l'application de la formule de Gibbs à l'adsorption d'un gaz par un solide paraît bien difficile à légitimer théoriquement. Pour établir cette formule, il faudrait pouvoir imaginer une transformation réversible permettant de modifier à la fois le volume du gaz et la surface de la phase solide avec laquelle le gaz est en contact.

Or il paraît bien difficile de modifier réversiblement la surface d'un solide en sorte que les tentatives du genre de celles que nous signalons ne peuvent guère être considérées que comme des généralisations assez hasardées.

Variation de l'adsorption et de la tension superficielle en fonction du temps. — 1° En désignant par γ_0 la tension superficielle du solvant et par γ celle de la solution, on peut écrire la relation de Gibbs

$$u = \frac{c}{RT} \frac{d(\gamma_0 - \gamma)}{dc},$$

c'est-à-dire

$$\frac{u}{\gamma_0 - \gamma} = \frac{1}{RT} \frac{d \log(\gamma_0 - \gamma)}{d \log c}. \qquad (13)$$

Supposons, comme l'a indiqué Freundlich ([6]), que, pour des concentrations modérées, la variation de tension superficielle en fonction de la concentration obéisse à une loi de la forme

$$\gamma_0 - \gamma = Ac^m,$$

m désignant un nombre inférieur à l'unité, en sorte qu'en représentant log $(\gamma_0 - \gamma)$ en fonction de log c, on obtienne une droite de coefficient angulaire m

$$\frac{d \log(\gamma_0 - \gamma)}{d \log c} = m.$$

Portons cette valeur dans l'équation (13), il vient

$$\frac{u}{\gamma_0 - \gamma} = \frac{m}{RT}. \qquad (14)$$

En désignant par s la surface occupée par 1 mol/g de substance adsorbée et par p la différence $\gamma_0 - \gamma$ que nous appellerons encore pression superficielle, la relation s'écrit

$$ps = \frac{RT}{m}.$$

On retrouve pour la variation de cette pression superficielle en fonction de la surface une loi analogue à celle des gaz parfaits, les deux lois devenant identiques pour $m = 1$.

2° Désignons par c_0 la concentration initiale de la solution et par c la valeur de cette concentration après qu'a été établi l'équilibre d'adsorption. En désignant par q une constante, on a évidemment

$$u = q(c_0 - c).$$

L'équation (14) fournit alors

$$\frac{c_0 - c}{\gamma_0 - \gamma} = \frac{m}{qRT}.$$

L'abaissement de concentration de la solution produit par l'adsorption est, toutes autres choses égales, proportionnel à l'abaissement de la tension superficielle du solvant que détermine la présence du corps dissous lorsque l'équilibre d'adsorption est réalisé.

([5]) *Voir* notamment Henry, *Philos. Mag.*, 1922, 6e série, **4**, p. 689.

([6]) Freundlich, *Kapillarchemie*, 1909, 1re édit., p. 65; 1922-1923, 2e édit., p. 90.

Manuscrit reçu le 3 juillet 1939.

LES GROUPES DE PROTONS ÉMIS LORS DU BOMBARDEMENT DES SUBSTANCES HYDROGÉNÉES PAR LES RAYONS α DU POLONIUM. II

Par TSIEN San-Tsiang.
Laboratoire Curie, Institut du Radium.

Sommaire. — Dans la diffusion des particules α par les noyaux d'hydrogène, le rapport de la section efficace expérimentale à celle calculée d'après Rutherford suit une variation périodique en fonction de l'énergie des particules α. Il reste plus grand que l'unité même lorsque le parcours $R_\alpha = 1{,}2$ cm, ce qui conduit à une grande distance d'interaction nucléaire d'environ 8×10^{-13} cm entre ${}_2^4\mathrm{He}$ et ${}_1^1\mathrm{H}$. La variation angulaire de la section efficace montre que les moments orbitaux $l = 0$ et $l = 1$ de ${}_2^4\mathrm{He}$ sont également importants dans la diffusion étudiée. Les résultats sur les groupes de protons ont été comparés avec ceux d'autres auteurs. La grande distance d'interaction a été discutée. D'après les données expérimentales, ${}_2^5\mathrm{He}$ pourrait exister dans l'état stable, la limite supérieure de sa masse, dans ce cas, serait 5,0124; ${}_3^5\mathrm{Li}$ serait instable. Les résultats ont été discutés du point de vue des théories de Mott, de Beck et de Bethe et une explication possible des groupes a été suggérée.

5. **Variation de la section efficace de la diffusion des particules α par les noyaux d'hydrogène.** — On sait que la section efficace de la diffusion des particules α par les noyaux atomiques dans un angle compris entre Φ et $\Phi + \mathrm{d}\Phi$ est définie par

$$\sigma(\Phi)\sin\Phi\,\mathrm{d}\Phi = \frac{N}{N_\alpha Q}, \tag{4}$$

où Φ, l'angle de la diffusion des particules α;

N, le nombre des particules α diffusées par seconde dans un angle compris entre Φ et $\Phi + \mathrm{d}\Phi$;

N_α, le nombre des particules α bombardant la cible par seconde;

Q, le nombre des noyaux par centimètre carré dans la cible bombardée.

Le rendement de la réaction est relié par l'expression suivante avec la section efficace

$$n = \frac{N}{N_\alpha} = Q\sigma(\Phi)\sin\Phi\,\mathrm{d}\Phi. \tag{5}$$

D'après la théorie de Rutherford, la force d'interaction dans la diffusion des particules α par les noyaux atomiques obéit à la loi de Coulomb, les noyaux en interaction étant supposés des points chargés. Le nombre des particules α diffusées par seconde et dans un angle solide ω vu dans une direction faisant un angle Φ avec celle des particules α incidentes [2] est donné par l'expression suivante

$$N = N_\alpha Q \frac{4Z^2e^4}{M_\alpha^2 V_\alpha^4}\operatorname{cosec}^3\Phi \frac{\left[\cot\Phi + \sqrt{\operatorname{cosec}^2\Phi - \left(\frac{M_\alpha}{M}\right)^2}\right]^2}{\sqrt{\operatorname{cosec}^2\Phi - \left(\frac{M_\alpha}{M}\right)^2}}, \tag{6}$$

où V_α, la vitesse des particules α incidentes;

$2e$, M_α et Ze, M, les charges et les masses de la particule α et du noyau respectivement.

Dans le cas de l'hydrogène, $M < M_\alpha$ et $M^2 - M_\alpha^2\sin^2\Phi$ deviennent négatifs quand $\Phi > 14°29'$. On ne peut observer les particules α diffusées que dans une région très limitée de l'angle Φ.

A cause du long parcours du proton de recul, l'expérience sur la diffusion des particules α par les noyaux d'hydrogène se fait aisément par l'observation des protons projetés. Le nombre de protons N_p projetés par seconde dans un angle solide ω et dans une direction faisant un angle θ avec celle des particules α incidentes est donné par

$$N_p = \omega N_\alpha Q \frac{4e^4}{V_\alpha^4}\left(\frac{1}{M_\alpha} + \frac{1}{M_p}\right)^2 \sec^3\theta, \tag{7}$$

où M_p est la masse du noyau d'hydrogène.

Le rendement $n_{\mathrm{Rutherford}}$, ou le rapport du nombre de protons projetés dans un angle compris entre 0 et θ à celui des particules α incidentes, est donné par

$$n_{\mathrm{Rutherford}} = \frac{N_p}{N_\alpha} = \pi Q \frac{4e^4}{V_\alpha^4}\left(\frac{1}{M_\alpha} + \frac{1}{M_p}\right)^2 \mathrm{tg}^2\theta. \tag{8}$$

Le rapport du rendement expérimental au rendement théorique, ou le rapport de la section efficace expérimentale à celle calculée d'après Rutherford, ρ, donne les indications sur l'écart de la diffusion coulombienne et permet donc d'étudier la diffusion due au champ nucléaire et les niveaux de résonance.

En employant les résultats de la deuxième série d'expériences (4 A), nous allons évaluer les rendements théorique et expérimental de la diffusion des particules α par les noyaux d'hydrogène et étudier la variation de ρ.

A. Rendement théorique. — Si N_p est le nombre de protons observés dans un certain intervalle de parcours $\Delta R'_{p0}$, l'épaisseur d'une certaine couche Δx de la cible (en centimètres d'équivalent d'air) correspondant à l'émission de protons dans cet intervalle

de parcours est donnée par l'équation suivante, d'après l'équation (3),

$$\Delta x \sec\theta = \Delta R_{p\theta} - \Delta R'_{p\theta}. \qquad (9)$$

Ici $\Delta R_{p\theta}$ est une fonction de l'angle de projection, θ, et de l'énergie des particules α incidentes. Quand $\Delta R_{p\theta}$ est suffisamment petit, on peut employer la relation de Geiger, équation (2), au lieu des relations données par les auteurs américains, sans commettre une grosse erreur, et l'expression précédente peut être simplifiée comme suit

$$|\Delta x| = \frac{\Delta R'_{p\theta}}{4{,}1\cos^3\theta - \sec\theta}. \qquad (10)$$

La cible que nous avons utilisée est la cellophane qui n'est pas un corps simple dans sa composition. Nous avons admis $C_6H_{10}O_5$ pour sa formule moléculaire dans le calcul et croyons que l'erreur sur la quantité d'hydrogène contenue dans la cible serait inférieure à 10 pour 100. D'après le poids et l'équivalence en air de la cible, 1 cm d'équivalent d'air de la cible contient $4{,}14 \times 10^{19}$ atomes d'hydrogène par centimètre carré.

Dans nos mesures, les statistiques ont été faites en unité de parcours de 5 mm mesuré sur les clichés, l'intervalle réel de parcours est $5/c$, où c est le coefficient de réduction.

D'après les relations données, on peut calculer l'épaisseur de la couche de la cible, Δx, correspondant à l'intervalle de parcours, $\Delta R'_{p\theta}$, et le nombre d'atomes d'hydrogène Q contenus dans cette couche par centimètre carré.

En remplaçant la valeur de Q et des autres constantes dans l'équation (8), on peut évaluer le rendement théorique, n_{Ruth}, en fonction de la vitesse des particules α, V_α. Les résultats ainsi obtenus sont portés dans le Tableau VI.

B. Rendement expérimental. — D'après les conditions de canalisation données dans la figure 10, on a l'angle solide de la cible vue de la source du polonium

$$\omega_1 = \frac{\pi \times 1^2}{9^2} = 0{,}0388$$

et le nombre des particules α bombardant la cible par seconde

$$N_\alpha = 15500 \times 1{,}3 \times 10^4 \times \frac{\omega_1}{2\pi} = 1{,}24 \times 10^6.$$

Les protons observés dans la chambre à détente sont canalisés par une fente, le nombre observé de protons dans un certain angle ne représente donc qu'une fraction du nombre des rayons qui doivent être projetés. Si l'on divise la fente verticalement en dix sections égales, on a cinq paires de sections correspondant aux régions 0-10°, 10-20°, 20-30°, 30-40° et 40-50° respectivement. D'après la géométrie, l'angle solide de chaque paire de sections par rapport à la cible est

$$\omega_2 = 2 \times 0{,}175 \times \mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{2}{15}\right) = 0{,}0467.$$

Dans le calcul pour le nombre de protons dans une certaine région, il faut multiplier le nombre observé par un coefficient f qui est le rapport de l'angle solide réel de cette région, ω_3, à ω_2.

Pour obtenir le rendement expérimental, il faut encore tenir compte du temps d'efficacité, T_e, de la chambre et du nombre de clichés. Nous avons choisi T_e comme 0,5 sec, avec cette valeur du temps d'efficacité de la chambre nous croyons que l'erreur commise sur le nombre de protons utilisé dans le calcul est inférieure à 10 pour 100. Le nombre de clichés est 1 660.

En tenant ainsi compte de tous les facteurs, nous pouvons donc calculer le nombre des protons projetés par seconde et le rendement expérimental, n_{Exp}, en fonction du nombre des rayons indiqué dans la figure 11. Les résultats ainsi obtenus sont portés dans le Tableau VI.

Tableau VI.

Rendement théorique.

θ Angle de projection.	$\mathrm{tg}^2\theta_2 - \mathrm{tg}^2\theta_1$.	Δx. (cm).	Q.	n_{Ruth}.
0°				
	0,031	0,144	$10^{18} \times 5{,}96 \frac{1}{V_\alpha^4}$	$\times 10^7 \times 0{,}70$
10°				
	0,101	0,164	6,80	2,61
20°				
	0,201	0,225	9,32	7,14
30°				
	0,369	0,413	17,1	24,0
40°				

Rendement expérimental.

θ Angle de projection.	Angle solide.	ω_3.	f.	n_{Exp}.
0°	0			
		0,094	2,01	$N_p \times 10^9 \times 1{,}95$
10°	0,094			
		0,283	6,06	5,90
20°	0,377			
		0,466	10,0	9,71
30°	0,843			
		0,627	13,4	13,1
40°	1,470			

V_α, exprimé en unité de 10^9 cm/sec [19];
N_p, nombre de protons indiqué dans la figure 11.

C. Rapport de la section efficace, ρ. — En substituant les valeurs correspondantes de V_α et N_p dans n_{Ruth} et n_{Exp}, nous avons calculé le rapport des rendements (*Exp/Ruth*), ou, ce qui revient au même, le rapport de la section efficace, $\rho = n_{\text{Exp}}/n_{\text{Ruth}}$. Nous avons ainsi obtenu les courbes de la figure 13 en prenant ρ comme ordonnée et le parcours R_α ou l'énergie des particules α, E_α, comme abscisse.

Il est intéressant de noter que *le rapport ρ reste toujours plus grand que l'unité même quand R_α*

descend jusqu'à 1,2 *cm.* D'après nos évaluations, *ρ tend vers l'unité seulement lorsque* $R_\alpha \to 1$ *cm ou vers une valeur encore plus petite.* Nos résultats sont bien en accord avec ceux de Mohr et Pringle [10], mais en désaccord avec ceux de Chadwick et Bieler [1] qui ont trouvé que $\rho = 1$ quand $R_\alpha = 2$ cm.

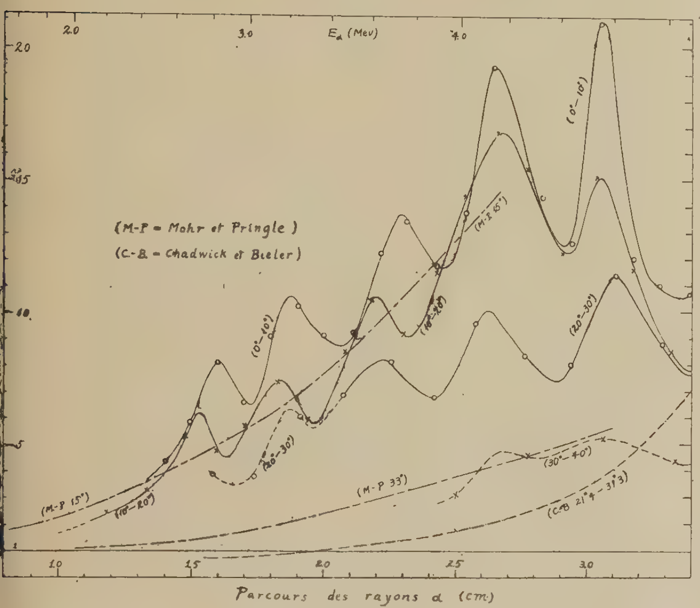


Fig. 13. — Variations du rapport de la section efficace ρ (expérimentale/théorique) en fonction du parcours R_α.

En première approximation, nous pouvons regarder l'énergie des particules α correspondant à $R_\alpha = 0{,}9$ ou 1 cm comme la hauteur du sommet de la barrière de potentiel relative B entre ${}^4_2$He et ${}^1_1$H et estimer la distance d'approche r_0 par $B = 2\,e^2/r_0$. Le résultat ainsi obtenu est inattendu et montre que *la distance à laquelle les forces nucléaires commencent à agir entre* ${}^4_2$He *et* ${}^1_1$H *est environ* 8×10^{-13} *cm, au lieu de* $4{,}5 \times 10^{-13}$ *cm*, valeur admise par Chadwick et Bieler.

D. Variation angulaire de la section efficace. — Soit Φ' l'angle de la diffusion des particules α dans le système du centre de gravité des deux noyaux en interaction (${}^4_2$He et ${}^1_1$H), il est relié par l'équation suivante avec l'angle de la diffusion Φ dans le système du laboratoire

$$\operatorname{tg}\Phi = \frac{M_p \sin\Phi'}{M_\alpha + M_p \cos\Phi'}, \qquad (11)$$

où Φ ne peut dépasser 14°29′, mais Φ' peut avoir n'importe quelle valeur de 0 à 180°.

L'angle que fait la direction des protons avec celle des particules α incidentes est

$$\theta = \frac{1}{2}(\pi - \Phi'). \qquad (12)$$

D'après la mécanique ondulatoire, si seule l'onde partielle du moment orbital $l = 0$ de ${}^4_2$He intervenait dans la diffusion anormale, cette dernière due aux forces nucléaires devrait être sphériquement symétrique dans le système du centre de gravité, c'est-à-dire les particules α diffusées et les protons de recul suivraient les distributions de $\sin\Phi'$ et $\sin 2\theta$ respectivement. Si seule l'onde partielle $l = 1$ intervenait, les protons devraient suivre une variation en $\cos^2 2\theta \sin 2\theta$.

En faisant coïncider la valeur de la section efficace pour $\theta = 5°$ à une échelle arbitraire, nous avons tracé, d'une part, les courbes de la variation angulaire de la section efficace correspondant aux diffusions normale (Rutherford) et anormale ($l = 0$ et $l = 1$) et, d'autre part, celles de la variation angulaire de la section efficace expérimentale de six groupes de protons (*fig.* 14). Ayant comparé les courbes expérimentales aux courbes théoriques, nous avons constaté que la diffusion anormale étudiée est due à la résultante de l'effet de $l = 0$ et $l = 1$, c'est-à-dire, *non seulement* $l = 0$ *de* ${}^4_2$He, *mais* $l = 1$ *joue aussi un rôle important dans la diffusion anormale.*

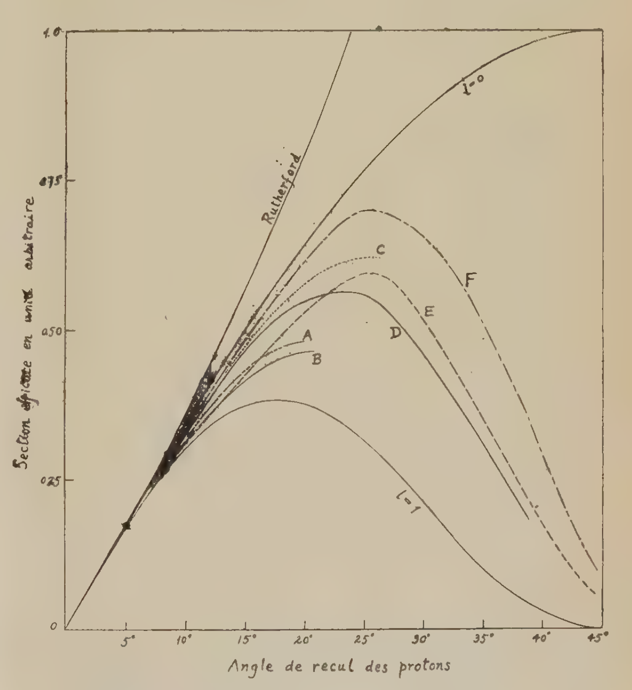


Fig. 14. — Variations de la section efficace en fonction de l'angle de recul des protons θ.

Dans la diffusion due aux forces nucléaires [20], quand la longueur d'onde $\lambda\!\!\!^{-}$ de la particule incidente est plus grande que la distance d'interaction r_0, l'influence des ondes des moments orbitaux $\lambda\!\!\!^{-} > 0$ est négligeable; mais quand $r_0/2 < \lambda\!\!\!^{-} < r_0$, $l = 0$ et $l = 1$ sont également importants et c'est $l > 1$ qui deviennent négligeables. Les longueurs d'onde $\lambda\!\!\!^{-}$ correspondant aux particules α qui donnent

les groupes A et F, dans notre cas, sont 6,9 et 5,0 × 10^{-13} cm. Puisque les ondes $l = 0$ et $l = 1$ de $^4_2$He interviennent dans la diffusion, nous pouvons établir les inégalités suivantes

$$\frac{r_0}{2} < 5{,}0 . 10^{-13} \text{ cm} \quad \text{et} \quad r_0 > 6{,}9 . 10^{-13} \text{ cm},$$

celles-ci correspondent à

$$10 . 10^{-13} \text{ cm} > r_0 > 6{,}9 . 10^{-13} \text{ cm},$$

donnant les valeurs limites de r_0 bien concordantes avec le résultat exprimé dans le paragraphe 5 C.

6. Discussions. — A. Comparaison des résultats sur la structure des groupes. — L'existence des groupes de protons émis lors du bombardement des substances hydrogénées par les particules α du polonium est vérifiée par nos expériences. Tandis que Frank, Pose et Diebner et ensuite Volland ont trouvé trois groupes, nous en avons mis en évidence six. Au cours de nos expériences, nous avons été informés que Riedl [21], en mesurant les trajectoires dans l'émulsion photographique, a trouvé indépendamment quatre groupes de protons émis par la paraffine vers l'avant, en bombardant avec les rayons α du polonium. Les parcours donnés sont les valeurs extrapolées. En prenant les parcours correspondant aux maxima de chaque groupe de protons et en tenant compte de la correction due à l'absorption dans la paraffine, nous avons réévalué ses résultats et obtenu les valeurs moyennes des parcours R_p, inscrites dans le Tableau VII.

Tableau VII.

Comparaison des résultats sur les groupes de protons projetés vers l'avant.

R_p en cm ($\theta = 0°$).

	Groupe.					
Auteur.	A.	B.	C.	D.	E.	F.
Tsien (1939).	6,0	7,6	9,6	11,6	13,6	16,1
Riedl (1938).	–	–	9,5	11,6	13,9	16,2
Frank (1934) (extrapolé).	–	9,4		12,5	15,25	

On remarque, dans ce tableau, l'excellente concordance entre les valeurs de Riedl et les nôtres pour les groupes C, D, E et F. Probablement à cause du dispositif utilisé par Riedl, cet auteur n'a pas pu trouver les groupes A et B. Les parcours donnés par Frank sont des valeurs extrapolées de la courbe intégrale. Il nous semble que le groupe le plus intense de 12,5 cm, signalé par Frank, correspond au groupe D et les groupes de 9,4 et 15,25 cm aux groupes B, C et E, F respectivement. A cause de la difficulté d'analyser les groupes dans la courbe intégrale, cet auteur n'a pas pu séparer, pensons-nous, les groupes B et C, et E et F.

B. Section efficace. — En ce qui concerne la variation du rapport de la section efficace ρ, nos résultats sont bien en accord avec ceux de Mohr et Pringle, abstraction faite de la fluctuation des groupes. Les valeurs données par Chadwick et Bieler sont toujours plus petites, surtout pour les protons de faible énergie (*fig.* 13), il est possible que la méthode qu'ils ont utilisée soit moins sensible pour les particules de faible énergie.

Pose et Diebner ont donné pour le rapport ρ une valeur de l'ordre de 100, résultat tout à fait différent des nôtres. Comme Bethe [20] l'a signalé, ces auteurs ont commis une erreur dans l'évaluation numérique de leurs résultats. Ils ont, en effet, pris 2,5 × 10^{-3} pour l'angle solide correspondant à l'angle 5° au lieu de 2,4 × 10^{-2}, valeur correcte. Nous constatons, en tenant compte de ce qui précède, que l'accord entre Mohr et Pringle et les auteurs allemands est assez bon si nous divisons leurs résultats par 10.

Le rendement total avec la cible de cellophane, c'est-à-dire le rapport du nombre de protons projetés dans l'angle compris entre 0° et 50° (l'angle solide correspondant = 2,24) au nombre des particules α incidentes (l'énergie cinétique initiale = 5,3 MeV), est environ 8 × 10^{-5}.

C. Distance d'interaction entre $^4_2$He et $^1_1$H. — Dans 5 C, nous avons estimé que la distance d'interaction entre $^4_2$He et $^1_1$H est, en première approximation, environ 8 × 10^{-13} cm.

Actuellement, si L était la valeur la plus grande du moment orbital l de $^4_2$He intervenant dans la diffusion anormale, la séparation mutuelle des noyaux, r_0, à laquelle l'écart de la diffusion normale par champ coulombien commence à devenir appréciable, serait donnée par la solution de l'équation suivante [10], *voir* l'équation (16).

$$\frac{1}{2}\overline{M}V_\alpha^2 - \frac{2e_2}{r_0} - \frac{\hbar^2}{2\overline{M}}\frac{L(L+1)}{r_0^2} = 0, \qquad (13)$$

où $\overline{M}$ est la masse réduite

$$\frac{1}{\overline{M}} = \frac{1}{M_p} + \frac{1}{M_\alpha}.$$

Dans la première partie de ce travail, nous avons constaté que non seulement $l = 0$, mais aussi $l = 1$ de $^4_2$He intervient dans la diffusion anormale. En mettant $L = 1$, nous trouvons que r_0 serait environ 10^{-12} cm ou même encore plus grand. La valeur 8 × 10^{-13} cm est donc la limite inférieure de la distance d'interaction entre $^4_2$He et $^1_1$H.

Ce résultat semble, au premier abord, étonnant, mais la concordance entre les résultats de Mohr et Pringle et les nôtres semble indiquer qu'il est exact. Le rayon du noyau $^4_2$He est généralement adopté comme étant égal à 2 × 10^{-13} cm, et la distance d'interaction entre proton et neutron est 2 ou 3 × 10^{-13} cm, par conséquent, une distance d'interaction de 4 ou 5 × 10^{-13} cm serait raisonnable. Massey et Mohr [22]

ont tenté d'interpréter cette grande distance d'interaction par la polarisation électrostatique et ont fait remarquer que même une polarisabilité aussi grande que celle de deutérium serait encore cent fois trop petite pour expliquer l'effet de grande distance d'interaction dans la collision entre $^4_2$He et $^1_1$H.

Depuis la découverte de l'existence du mésotron, on supposait que le proton existait pendant une fraction du temps dans l'état dissocié en un neutron et un mésotron, le rayon d'influence de ce dernier s'étendait à une distance de l'ordre du rayon classique de l'électron, $\sim 3 \times 10^{-13}$ cm [23]. Nous avons pensé qu'il serait possible d'expliquer la grande distance d'interaction, dans notre cas, à la lumière de l'extension de la distance d'action du proton dans l'état dissocié au moment où a lieu la collision entre $^4_2$He et $^1_1$H. La signification exacte de cette grande distance d'interaction sera très importante dans la théorie des forces nucléaires.

D. Les niveaux de $^5_2$He et de $^5_3$Li. — Les différences d'énergie de liaison de deux isobares nucléaires sont essentiellement l'énergie de Coulomb. Plusieurs auteurs ont traité cette question par le calcul, soit directement par la théorie, soit en utilisant les données expérimentales.

Bethe [23] a établi une méthode pour calculer l'énergie de Coulomb des noyaux légers en regardant le noyau, d'une part, comme modèle « one body » et, d'autre part, comme modèle « extreme compound » et trouvé que les valeurs expérimentales étaient en général entre celles obtenues par ces deux modèles extrêmes. En appliquant son calcul dans le cas de $^5_2$He et $^5_3$Li, on trouve que l'énergie de Coulomb du dernier proton de $^5_3$Li est 1,5 m Mu (millième de l'unité de masse nucléaire $= \frac{1}{16}$O) pour le modèle « extreme compound » et 1,3 m Mu pour celui « one body » (1).

D'après le calcul pour $^6_2$He et $^6_3$Li, Tyrrell [25] a estimé l'énergie de Coulomb du dernier proton de $^5_3$Li comme 1,1 mMu. Dans un article sur la production de l'énergie dans les étoiles, Bethe [26] a donné pour cette énergie 0,8 m Mu. Comme valeur moyenne, nous adoptons $1{,}1 \pm 0{,}4$ m Mu ou $1{,}0 \pm 0{,}4$ MeV.

Parmi les énergies de liaison de $^5_2$He et $^5_3$Li et l'énergie de Coulomb du dernier proton de $^5_3$Li, si nous connaissons deux d'entre elles, nous pouvons en déduire la troisième.

a. $^5_3$Li. — Jusqu'à présent, nous ne savons pas si le noyau $^5_3$Li existe dans l'état stable. Supposons qu'il existe dans cet état, quelle serait son énergie de liaison ? En employant la valeur de l'énergie de liaison du dernier neutron de $^5_2$He donnée par Joliot et Zlotowski [27], $2{,}3 \pm 0{,}5$ m Mu, l'énergie de liaison de $^5_3$Li (vis-à-vis de la décomposition en $^4_2$He et $^1_1$H) serait égale à $1{,}2 \pm 0{,}9$ m Mu ou $1{,}1 \pm 0{,}8$ MeV. Si l'énergie de liaison de $^5_2$He devenait un peu plus petite, ce qui est vraiment probable, $^5_3$Li *serait instable*.

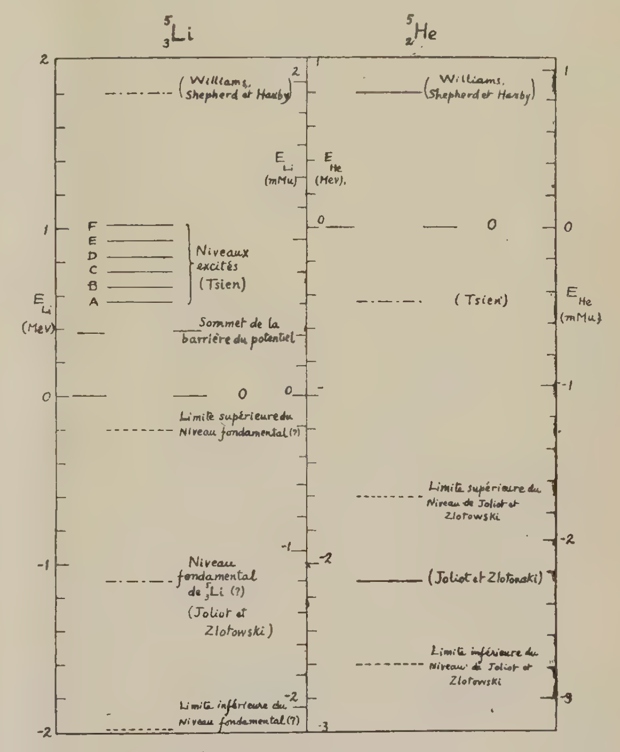


Fig. 15. — Schéma des niveaux des noyaux $^5_3$Li et $^5_2$He.

——— Niveau trouvé expérimentalement.

—.—.— Niveau déduit.

La différence entre les deux points zéro dans les échelles de l'énergie de $^5_3$Li et de $^5_2$He est l'énergie de Coulomb du dernier proton de $^5_3$Li : 1,0 MeV ou 1,1 mMu.

En utilisant cette valeur comme l'énergie de liaison de $^5_3$Li pour le niveau fondamental, nous trouvons dans le schéma des niveaux d'énergie (*fig.* 15) que le premier niveau excité que nous avons mis en évidence serait 1,7 MeV et l'espacement des niveaux est sensiblement constant et a une valeur d'environ 0,090 MeV (ou 0,10 mMu).

La masse de $^5_3$Li dans l'état fondamental serait $5{,}0114 \pm 0{,}0009$, s'il existait dans cet état, et les masses dans les premier et sixième niveaux d'excitation sont 5,0126 et 5,0131 (en admettant $^1_1$H = 1,00813 et $^4_2$He = 4,00386).

b. $^5_2$He. — Expérimentalement, Joliot et Zlotowski [27] ont constaté l'existence de ce noyau dans l'état stable par la réaction

$$^4_2\text{He} + ^2_1\text{H} = ^5_2\text{He} + ^1_1\text{H},$$

tandis que Williams, Shepherd et Haxby [28] et Staub et Stephens [29] ont montré un niveau du

(1) Dans le modèle « one body », le calcul est basé sur l'énergie de liaison du dernier neutron de $^5_2$He. Nous avons utilisé la valeur donnée par Joliot et Zlotowski, $2{,}3 \pm 0{,}5$ m Mu. Signalons que cette énergie de Coulomb n'est pas très sensible à l'énergie de liaison du dernier neutron de $^5_2$He : elle est égale à 1,2 et 0,9 m Mu quand cette dernière est 1,8 et 0,5 m Mu respectivement.

noyau ${}^5_2$He instable de 0,8 MeV vis-à-vis de la décomposition en ${}^4_2$He et ${}^1_0n$ par l'expérience des réactions

$$ {}^7_3\text{Li} + {}^2_1\text{H} = {}^5_2\text{He} + {}^4_2\text{He} $$

et

$$ {}^5_2\text{He} = {}^4_2\text{He} + {}^1_0n. $$

L'expérience de la diffusion des neutrons par les noyaux d'hélium [30] a confirmé un tel niveau instable de ${}^5_2$He et indiqué que ce serait un niveau p.

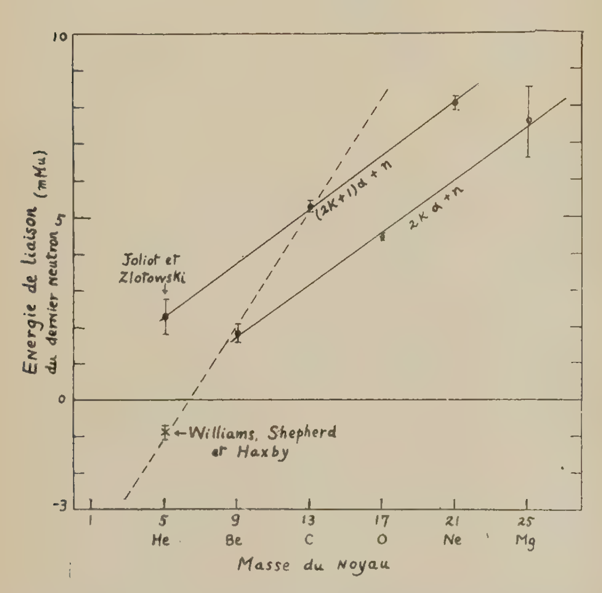


Fig. 16. — Relations entre l'énergie de liaison du dernier neutron et la masse du noyau.

D'autre part, on a calculé [25, 31], d'après la mécanique ondulatoire, l'énergie de liaison de ${}^5_2$He par les méthodes d'approximations en employant les forces entre les particules élémentaires qui satisfont aux noyaux plus légers, ${}^2_1$H, ${}^3_2$He, etc. Les résultats sont différents suivant la fonction, la méthode et le degré de l'approximation employés, mais ils indiquent généralement que l'énergie de liaison totale est beaucoup plus petite que celle qu'indiquent les données expérimentales, la valeur maximum trouvée par Tyrrell, Carroll et Margenau étant 22 m Mu, c'est-à-dire que le niveau théorique de ${}^5_2$He est instable de 7,5 MeV (ou 8,1 m Mu) vis-à-vis de la décomposition en ${}^4_2$He et ${}^1_0n$.

Du point de vue théorique, Bethe [26] a insisté sur l'instabilité de ${}^5_2$He d'après un calcul sur la production de l'énergie dans les étoiles en concluant que la masse 5,0137 de ${}^5_2$He (valeur obtenue par Williams, Sherpherd et Haxby) correspond réellement au niveau fondamental.

En considérant les noyaux analogues, constitués par des particules α et un neutron, nous trouvons que la régularité entre l'énergie de liaison du dernier neutron et la masse du noyau présente deux courbes presque parallèles pour les noyaux $(2a + 1)\alpha + n$ et $2a\alpha + n$, a étant un nombre entier (*fig.* 16). *La valeur donnée par Joliot et Zlotowski est bien placée dans la courbe pour les noyaux* $(2a + 1)\alpha + n$, *tandis que la valeur négative, donnée par Williams, Shepherd et Haxby, suit l'extrapolation (représentée par la ligne pointillée) de* ${}^9_4$Be *et* ${}^{13}_6$C *qui n'est qu'une relation empirique ne pouvant représenter les noyaux plus lourds que* ${}^{13}_6$C *et donc sa validité est douteuse.*

Examinons la conséquence des résultats de notre expérience sur cette question. Si nous prenions 5,0137 comme la masse de ${}^5_2$He dans l'état fondamental, nous aurions — 2,0 m Mu comme l'énergie de liaison de ${}^5_3$Li dans l'état correspondant et sa masse serait 5,0140. Cette valeur de masse est sensiblement plus grande que la masse du sixième niveau d'excitation (5,0131) que nous avons mis en évidence. Il est difficile d'accepter l'idée de l'existence des niveaux au-dessous du niveau fondamental et donc *il serait plus raisonnable de désigner le niveau ayant une masse de 5,0137 comme un niveau excité et celui indiqué par Joliot et Zlotowski comme niveau fondamental.*

L'objection la plus sérieuse contre la valeur de Joliot et Zlotowski comme l'état fondamental de ${}^5_2$He est les instabilités de ${}^9_4$Be et ${}^6_2$He vis-à-vis des décompositions suivantes :

$$ {}^9_4\text{Be} \rightarrow {}^5_2\text{He} + {}^4_2\text{He}\ [9{,}0150 > (5{,}0106 + 4{,}0039) = 9{,}0145] $$

et

$$ {}^6_2\text{He} \rightarrow {}^5_2\text{He} + {}^1_0n\quad [6{,}0209 > (5{,}0106 + 1{,}0089) = 6{,}0195]. $$

Si nous prenions la limite supérieure de la masse de ${}^5_2$He de Joliot et Zlotowski, 5,0111, comme la masse exacte, on peut à peine expliquer la stabilité de ${}^9_4$Be contre la décomposition indiquée.

Examinons maintenant, par la méthode de la section précédente 6 D *a*, la masse de ${}^5_2$He. Supposons que le premier niveau (*fig.* 15) de ${}^5_3$Li que nous avons mis en évidence est le niveau fondamental. La masse de ${}^5_2$He dans l'état correspondant serait 5,0124. Cette valeur de masse satisfait en même temps à la condition de stabilité de ${}^6_2$He contre la décomposition en ${}^5_2$He et ${}^1_0n$ et à celle de ${}^5_2$He contre la décomposition en ${}^4_2$He et ${}^1_0n$.

D'après les considérations précédentes, *nous concluons que* ${}^5_2$He *pourrait exister dans l'état stable, la limite supérieure de sa masse serait* 5,0124, la valeur de masse donnée par Joliot et Zlotowski pour ce niveau serait légèrement faible.

E. Discussion des résultats de l'étude de la diffusion anormale et explication possible de la structure des groupes. — *a. Théorie de Mott.* — La diffusion des particules α par les noyaux a été traitée par Mott [32], d'après la mécanique ondulatoire, en regardant le problème comme l'interaction entre la particule α et un potentiel central du noyau relatif à cette particule.

En utilisant le système du centre de gravité, on

peut écrire l'équation d'onde dans la forme suivante

$$\nabla^2\psi + \frac{2\overline{M}}{\hbar}\left[\frac{1}{2}\overline{M}V_\alpha^2 - U(r)\right]\psi = 0, \qquad (14)$$

où $\overline{M}$ est la masse réduite, V_α la vitesse relative de la particule α et $U(r)$ l'énergie potentielle de l'interaction entre deux noyaux étudiés en fonction de la distance r.

La solution générale de l'équation (14) peut être écrite sous la forme

$$\psi(r, \Phi) = \frac{1}{r}\sum_{l=0}^{\infty} A_l P_l(\cos\Phi)\chi_l(r), \qquad (15)$$

où $P_l(\cos\Phi)$ est le polynome de Legendre d'ordre l; Φ l'angle de diffusion; A_l ($l = 0, 1, \ldots$) les coefficients arbitraires, et les $\chi_l(r)$ satisfont aux équations

$$\frac{d^2\chi_l}{dr^2} + \frac{2\overline{M}}{\hbar}\left[\frac{1}{2}\overline{M}V_\alpha^2 - U(r) - \frac{\hbar^2}{2\overline{M}}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi_l = 0 \quad (16)$$

avec la condition $\chi_l(0) = 0$.

Intégrant l'équation (16) de $r = 0$ à $r = \infty$, on obtient une expression asymptotique de la solution pour les grandes valeurs de r

$$\chi_l(r)_{r\to\infty} = \frac{1}{k}\sin\left(kr - \frac{1}{2}\pi l + \delta_l\right), \qquad (17)$$

où $k = \frac{\overline{M}V_\alpha}{\hbar}$ et les phases δ_l sont déterminées au cours de l'intégration pour la forme spéciale de la fonction $U(r)$.

Si le déphasage de l'onde diffusée due au champ coulombien est δ_l et celui due au champ coulombien ainsi qu'au champ nucléaire, δ'_l, l'écart de la diffusion coulombien sera

$$\psi' - \psi = \frac{1}{2ikr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left(e^{2i\Delta\delta_l} - 1\right)e^{2i\delta_l}P_l(\cos\Phi)\,e^{ikr}, \qquad (18)$$

où

$$\delta_l = \arg\Gamma(iY + l + 1),$$

Y étant $\frac{2Ze^2}{\hbar V_\alpha}$ et

$$\Delta\delta_l = \delta'_l - \delta_l$$

le déphasage dû au champ nucléaire.

Le rapport de la section efficace ρ sera donc donné par

$$\rho = \left|1 + \frac{i}{Y}\sin^2\frac{1}{2}\Phi\, e^{iY\log\sin^2\frac{1}{2}\Phi}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left(e^{2i\Delta\delta_l} - 1\right)e^{2i(\delta_l - \delta_0)}\right|^2, \qquad (19)$$

qui est une fonction des déphasages $\Delta\delta_l$ et δ_l.

Dans le cas de la diffusion des particules α par les noyaux d'hydrogène où l'on exprime l'intensité de la diffusion en fonction de l'angle de projection θ du proton au lieu de l'angle de diffusion de la particule α, Φ, on doit donc substituer $\cos^2\theta$ à $\sin^2\frac{1}{2}\Phi$ dans l'équation (19).

Se basant sur cette théorie, Taylor [33] a analysé les résultats de Chadwick et Bieler en supposant un déphasage $\Delta\delta_0$ pour l'onde partielle $l = 0$ seule et négligeant l'influence de $l > 0$. Ayant employé les valeurs observées de ρ pour un certain angle θ, il a estimé les valeurs de $\Delta\delta_0$ pour trois différentes vitesses V_α. L'accord entre les courbes expérimentales et théoriques est assez bon.

Avec le modèle rectangulaire pour l'énergie potentielle près du noyau

$$U(r) = \frac{2e^2}{r} \qquad \text{pour } r > r_0$$

et

$$U(r) = U_0 = \text{constant} \qquad \text{pour } r < r_0,$$

Taylor a arrangé graphiquement les valeurs de r_0 et U_0, de telle façon qu'on obtienne les déphasages $\Delta\delta_0$ déjà calculés pour trois vitesses. Par ce moyen, il a donné les valeurs $r_0 = 4,5 \times 10^{-13}$ cm et $U_0 = -6$ MeV pour ${}^4_2$He — ${}^1_1$H interaction.

Comme nous l'avons montré, les résultats de Chadwick et Bieler ne sont pas exacts, l'analyse de Taylor qui se base sur ces résultats ne représente donc pas la réalité de l'interaction entre les particules α et les noyaux d'hydrogène.

Mohr et Pringle ont analysé les résultats qu'ils ont obtenus du point de vue de la même théorie (Mott). Pour chaque vitesse V_α, ils ont déterminé les paramètres $\Delta\delta_0$, $\Delta\delta_1$, ..., qui pouvaient reproduire la distribution angulaire observée de la diffusion, quand elles étaient substituées dans l'équation (19). Pour tenir compte des résultats expérimentaux, $\Delta\delta_0$ et $\Delta\delta_1$ sont tous les deux importants, c'est-à-dire *non seulement l'onde partielle $l = 0$, mais aussi $l = 1$ de ${}^4_2$He est importante dans la diffusion anormale étudiée. Ce résultat est tout à fait concordant avec le nôtre, auquel conduit directement la distribution angulaire de la section efficace.*

Par la même méthode que nous avons employée dans la section 6 C, ces auteurs ont obtenu, eux aussi, une grande distance d'interaction entre ${}^4_2$He et ${}^1_1$H.

En somme, l'analyse de Mohr et Pringle s'appliquerait bien à nos résultats si l'on ne tient pas compte de l'existence des groupes. Mais dans la théorie de Mott, on ne peut pas trouver le moyen d'expliquer les groupes.

b. Théorie de Beck. — Supposant que les particules α d'énergie E réagissent avec un trou rectangulaire de potentiel de profondeur U, Beck [34] a

calculé le coefficient de la diffusion C. Pour la diffusion s, c'est-à-dire $l = 0$,

$$|C_0|^2 = \frac{\left(\sin k_2 r \cos k_1 r - \frac{k_2}{k_1} \sin k_1 r \cos k_2 r\right)^2}{1 + \left(\frac{k_2^2}{k_1^2} - 1\right) \cos^2 k_2 r}, \quad (20)$$

où

$$k_1 = \frac{\sqrt{2ME}}{\hbar} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2M(E+U)}}{\hbar}.$$

La section efficace est donnée par

$$d\sigma = \left(\frac{\lambda}{4\pi}\right)^2 |C_0|^2 \, d\omega.$$

Pour la diffusion p, d, ..., les coefficients de diffusion C_1, C_2, ... sont plus compliqués.

Après le travail de Pose et Diebner, Horsley [35] a tenté d'expliquer les maxima dans la courbe du rapport de la section efficace ρ par le coefficient de diffusion de Beck.

La condition qu'une *valeur propre de l'énergie* (eigenwert) existe pour $E < 0$ est

$$\operatorname{tg} k_2 r = \frac{k_2}{k_1} = \left[\frac{U+E}{-E}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Quand $E \to 0$, $\operatorname{tg} k_2 r \to \infty$, $k_2 r$ peut avoir les valeurs

$$\frac{\pi}{2}, \quad \frac{3\pi}{2}, \quad \ldots, \quad \frac{(2n+1)\pi}{2}$$

et $k_1 \to 0$

$$|C_0|^2 \to \cos^2 k_1 r \to 1.$$

C'est-à-dire, s'il existe un niveau virtuel, près de $E \sim 0$, juste au-dessus de l'énergie de décomposition, la section efficace peut avoir une valeur maximum. Si le coefficient C_1 est beaucoup plus compliqué, la condition de maximum est la même que dans le cas de C_0.

Il est impossible de supposer l'existence d'une série de niveaux virtuels près de $E \sim 0$ (les niveaux s, p, d, ...) qui expliquerait nos résultats sur les groupes de protons. D'ailleurs, la section efficace prévue par le coefficient de Beck et par les courbes de maximum de Wenzel [36] est beaucoup plus grande que la section efficace expérimentale obtenue.

c. Formule de la dispersion. — Les théories de Mott et de Beck sont toutes les deux traitées comme le problème d'un corps, Breit et Wigner [37], et puis Bethe et Placzek [38] ont traité les réactions nucléaires comme un problème de plusieurs corps et obtenu la formule de la dispersion.

D'après l'idée de Bohr [39], la diffusion des particules α par les noyaux d'hydrogène consiste réellement en deux processus : d'abord la formation des noyaux composés ${}^5_3$Li et puis la dissociation des noyaux composés en particules α et protons.

En appliquant la formule de la dispersion dans le problème de la diffusion élastique, Bethe [20] a obtenu l'expression suivante représentant approximativement le rapport de la section efficace ρ due à un niveau du noyau composé

$$\rho = 1 + \frac{y^2}{(E - E_r)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_r^2}, \quad (21)$$

où

$$y = (2J+1)\left(\frac{\hbar V}{zZe^2}\right) \Gamma_{p_p}^r \sin^2 \frac{1}{2}\Phi P_J(\cos\Phi)$$

dans le cas où la particule et le noyau ont un spin zéro. Dans l'équation (21),

E et E_r, les énergies de la particule diffusée et du niveau de résonance du noyau composé;
V, la vitesse de la particule diffusée;
Γ_r et $\Gamma_{p_p}^r$, la largeur totale du niveau de résonance du noyau composé et la largeur partielle due à la diffusion élastique;
z et Z, les charges de la particule et du noyau;
J, le moment angulaire total du noyau composé.

Dans le cas où la particule et le noyau ont des spins quelconques, mais seulement le moment orbital $l = 0$ est important, ρ sera approximativement

$$\rho = 1 + \frac{2J+1}{(2i+1)(2s+1)} \frac{y'^2}{(E-E_r)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_r^2}, \quad (22)$$

où

$$y' = \left(\frac{\hbar V}{zZe^2}\right) \Gamma_{p_p}^r \sin^2 \frac{1}{2}\Phi$$

et i et s, les spins de la particule et du noyau.

La formule de la dispersion explique bien les phénomènes nucléaires pour les noyaux pas très légers et moyens, mais nous ne savons pas si elle est encore applicable à un noyau aussi léger que ${}^5_3$Li. Qualitativement, nous pouvons nous attendre à un effet de résonance dans cette théorie. Quand les ondes partielles $l = 0$ et $l = 1$ de ${}^4_2$He interviennent dans la diffusion par les noyaux d'hydrogène avec spin $s = 1/2$, nous pouvons espérer trois niveaux de résonance du noyau composé ${}^5_3$Li

$$J = \frac{1}{2} \quad \text{pour } l = 0$$

et

$$J = \frac{1}{2} \text{ et } \frac{3}{2} \quad \text{pour } l = 1,$$

si toutefois le couplage du moment orbital et du spin est assez fort. $J = 1/2$, pour $l = 0$, correspondant au niveau $S_{\frac{1}{2}}$ d'après les notions de la spectroscopie, serait exclue d'après le principe de Pauli. En effet, trois protons ne peuvent pas coexister dans le même état S. Donc, il est aussi difficile de trouver l'interprétation satisfaisante sur l'existence de six niveaux correspondant aux groupes de protons dans cette théorie.

Quantitativement nous pouvons estimer la grandeur absolue de l'équation (22) [qui diffère peu de l'équation (21) comme la grandeur absolue]. Pour $z = 2$, $Z = 1$, $E = 5{,}3$ MeV et $\Phi = 180°$ et en supposant que la largeur partielle Γ_{p_p}'' égale à la largeur totale Γ_r, on a $\rho \sim 50$, quand $J = 1/2$, $l = 0$, $i = 0$ et $s = 1/2$. Quand $l = 1$, ρ sera encore plus grand.

Les valeurs de ρ ainsi estimées sont beaucoup plus grandes que les valeurs expérimentales obtenues.

d. Explication possible de l'existence des groupes de protons. — La difficulté de l'interprétation à la lumière des théories présentes, la constance et la petitesse de l'espacement des niveaux et la similarité dans certains aspects entre la structure moléculaire et la structure nucléaire [40] nous conduisent à penser qu'il serait nécessaire d'avoir d'autres modes de quantification dans le problème nucléaire, par exemple, la vibration ou la rotation nucléaire. Dans le noyau ${}^5_3$Li, nous pourrions imaginer la vibration entre ${}^1_1$H et ${}^4_2$He qui a une structure très compacte et, par conséquent, il serait possible, dans certaines limites, de la considérer comme un corps indépendant, les niveaux que nous avons étudiés seraient attribués aux niveaux de vibration.

Dans la physique moléculaire on observait les systèmes de bandes, les bandes de vibration et la structure des raies de rotation progressivement à mesure qu'on augmentait le pouvoir séparateur des instruments de la spectroscopie. Il est possible que la physique nucléaire suive le même chemin dans son développement. Nous commençons de séparer la structure fine des niveaux nucléaires et croyons que les résultats expérimentaux s'enrichiront au fur et à mesure du développement et de l'affinement de la technique de la physique nucléaire.

Pour donner une interprétation satisfaisante aux résultats expérimentaux, il faut faire des considérations théoriques plus précises et attendre les résultats expérimentaux nombreux.

Conclusion théorique. — Dans la diffusion des particules α par les noyaux d'hydrogène, le rapport de la section efficace expérimentale à celle calculée d'après Rutherford suit la variation des groupes. Il reste plus grand que l'unité même quand le parcours $R_\alpha = 1{,}2$ cm, ce qui conduit à une grande distance d'interaction d'environ 8×10^{-13} cm entre ${}^4_2$H et ${}^1_1$H.

La variation angulaire de la section efficace montre que non seulement le moment orbital $l = 0$ mais celui $l = 1$ de ${}^4_2$He est aussi important dans la diffusion anormale étudiée. D'après la considération de nos résultats, ${}^5_3$Li serait instable et ${}^5_3$He pourrait exister dans l'état stable, la limite supérieure de sa masse serait 5,0124. La grande distance d'interaction a été discutée. Les résultats sur la diffusion anormale ont été discutés du point de vue des théories de Mott, de Beck et de Bethe et les groupes de protons seraient attribués aux niveaux de vibration entre ${}^4_2$He et ${}^1_1$H.

Ce travail a été effectué au Laboratoire Curie de l'Institut du Radium où M. A. Debierne, le directeur du laboratoire, m'a accueilli pour travailler. Je tiens à lui offrir l'hommage de ma profonde gratitude. J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Mme I. Joliot-Curie qui a inspiré et dirigé mes recherches. Je remercie vivement M. F. Joliot qui m'a permis de travailler dans son Laboratoire de Chimie nucléaire pour me mettre au courant de la technique de l'appareil Wilson.

J'ai bénéficié d'une bourse de la Commission mixte des Œuvres franco-chinoises qui m'a permis de travailler à Paris. J'adresse à cette Commission mes vifs remercîments.

BIBLIOGRAPHIE.

[19] Mme Curie, *Radioactivité*, 1935, p. 530.
[20] Bethe, *Rev. mod. Phys.*, 1937, **9**, p. 69.
[21] Riedl, *Mit. des Inst. für Rad.*, 1938, **416**, p. 181.
[22] Massey et Mohr, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1938, **34**, p. 498.
[23] Frolich, Heitler et Kahn, *Proc. roy. Soc.*, 1939, **171**, p. 269.
[24] Bethe, *Phys. Rev.*, 1938, **54**, p. 436.
[25] Tyrrell, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 250.
[26] Bethe, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 435.
[27] Joliot et Zlotowski, *J. Phys. et Rad.*, 1938, **9**, p. 403.
[28] Williams, Shepherd et Haxby, *Phys. Rev.*, 1937, **51**, p. 888.
[29] Staub et Stephens, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 131.
[30] Staub et Stephens, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 845.
[31] Tyrrell, Carroll et Margenau, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 790.
Watanabe, *Zeit. f. Phys.*, 1939, **112**, p. 159 et Way, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 556.
[32] Mott, *Theory of atomic collisions*, 1933.
[33] Taylor, *Proc. roy. Soc.*, 1932, **136**, p. 605.
[34] Beck, *Zeit. f. Phys.*, 1930, **62**, p. 331 et *Handb. f. Radiologie*, VI-I, § 25.
[35] Horsley, *Phys. Rev.*, 1935, **48**, p. 1.
[36] Wenzel, *Zeit. f. Phys.*, 1934, **90**, p. 754.
[37] Breit et Wigner, *Phys. Rev.*, 1936, **49**, p. 519.
[38] Bethe et Placzek, *Phys. Rev.*, 1937, **51**, p. 450.
[39] Bohr, *Nature*, 1936, **137**, p. 344.
[40] Wheeler, *Phys. Rev.*, 1937, **52**, p. 1083.

MODIFICATIONS PHOTOÉLECTRIQUES DE L'OXYDE MERCURIQUE AU CONTACT D'UNE ÉLECTRODE

Par M. Georges DÉCHÊNE.
Faculté des Sciences de Montpellier.

Sommaire. — Le dispositif utilisé comporte une masse d'oxyde mercurique serrée entre deux électrodes, dont l'une est transparente (cellophane traitée par l'acide sulfurique).

La résistance au contact de l'électrode transparente est très élevée, mais elle diminue considérablement sous l'action d'un flux lumineux (lumière blanche ou ultraviolette); cette propriété permet de réaliser une cellule photoélectrique d'un type nouveau (*cellule à résistance de contact*). On peut aussi réaliser des *couples photoélectriques à l'oxyde mercurique*, fonctionnant sans tension auxiliaire, en mesurant la f.é.m. photoélectrique produite par l'éclairement de l'électrode transparente.

Les phénomènes observés sont attribués à un effet secondaire de photoconductivité dans une couche mince d'oxyde mercurique au contact de l'électrode.

I. Introduction.

a. **Rappel des propriétés des semi-conducteurs.** — M. Reboul et ses élèves ([1]) ont étudié les propriétés des semi-conducteurs réels; il est nécessaire de rappeler d'abord brièvement les résultats donnés par

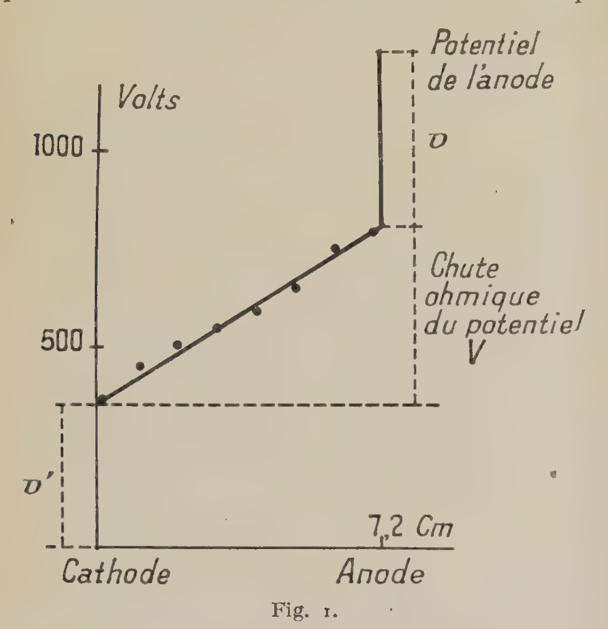


Fig. 1.

ceux qui sont obtenus par agglomération de sels ou oxydes métalliques. Lorsqu'une tension électrique est appliquée à la substance, une variation brusque du potentiel apparaît sur chaque électrode; ainsi, la figure 1 représente la distribution du potentiel dans une masse cylindrique d'oxyde jaune de mercure, de longueur 7,2 cm, placée entre deux électrodes en mercure; sur cette figure, les longueurs v et v' représentent les *discontinuités du potentiel* sur les faces terminales et V est la *chute ohmique du potentiel* dans la masse. Si l'intensité du courant est i, les rapports $r = \frac{v}{i}$ et $r' = \frac{v'}{i}$ sont les *résistances de contact anodique et cathodique* et le rapport $R = \frac{V}{i}$ représente la *résistance ohmique* de la substance.

La *caractéristique* d'un contact semi-conducteur-métal (variation du courant i avec la discontinuité du potentiel v) est représentée par la figure 2; la résistance du contact reste sensiblement constante tant que v ne dépasse pas une certaine valeur (quelques volts dans le cas de la figure, mais plusieurs dizaines ou même plusieurs centaines de volts lorsque la résistivité de la substance est élevée); pour les

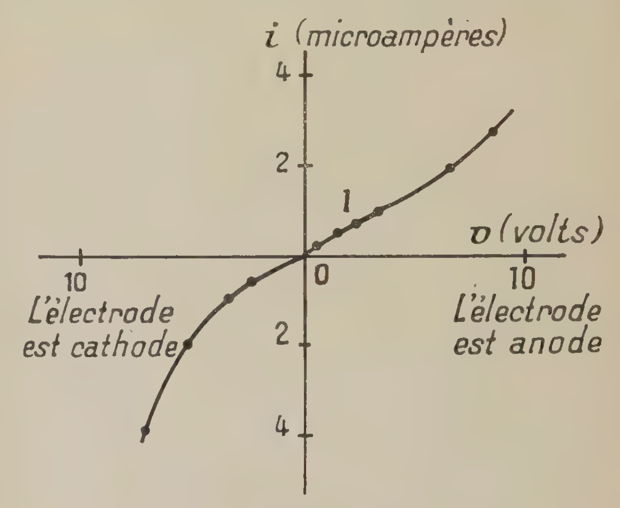


Fig. 2. — Substance utilisée HgO jaune.

discontinuités du potentiel plus importantes, la résistance de contact diminue et elle dépend du sens du courant, sa plus faible valeur correspondant au cas où l'électrode considérée est cathode.

La résistance ohmique et les résistances de contact augmentent spontanément pendant les premières semaines qui suivent la compression.

Lorsqu'un courant électrique traverse la substance, la résistance ohmique varie peu dans les cas des

([1]) Reboul, *Journal de Physique*, 1922, 1926, 1931; Bodin, *Thèse*, Paris, 1927; Déchêne, *Thèse*, Paris, 1934; Reboul, Déchêne et Jacquesson, *Journal de Physique*, 1927; Lafond, *Thèse*, Montpellier, 1930; Reboul et Sambussy, *C. R. Acad. Sc.*, 1931, **192**, p. 490; Sambussy, *ibid.*, 1931, **193**, p. 855 et 1932, **194**, p. 1724; Déchêne, *Journal de Physique* (1932), Mars 1938, Mars et Avril 1939.

faibles tensions, tandis qu'on observe un accroissement progressif de la résistance anodique et une diminution de la résistance cathodique; ces variations sont très accusées avec l'oxyde mercurique, de sorte qu'après quelques heures de passage du courant, la discontinuité du potentiel sur l'anode est peu différente de la tension totale utilisée. En même temps, les électrodes se polarisent et la f.c.é.m. de polarisation, qui subsiste longtemps après l'interruption du courant, peut atteindre quelques volts (2).

La mesure des capacités au contact (3) permet de déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur dans laquelle se produit la variation rapide du potentiel au voisinage d'une électrode; les valeurs obtenues sont d'autant plus grandes que la conductibilité de la substance est plus faible (10^{-2} cm en moyenne pour l'oxyde mercurique qui sera étudié dans cet article).

b. **Nature des modifications des propriétés du contact sous l'influence d'un flux lumineux.** —J'ai déjà signalé (4) que, sous l'action d'un flux lumineux, la résistance au contact de l'oxyde de mercure (jaune ou rouge) et d'une électrode diminue, de sorte que le courant qui traverse la substance s'accroît. Le dispositif constitue une cellule photoélectrique d'un type nouveau (*cellule à résistance de contact*).

Dans mes premières expériences, l'électrode était constituée par une grille métallique; dans ces conditions, la surface de contact ne reçoit qu'une faible portion de la lumière incidente, après diffusion dans la couche superficielle de la substance. J'ai obtenu des effets photoélectriques plus intenses et d'interprétation plus facile en utilisant une électrode transparente en cellophane (épaisseur : 0,125 mm); pour donner à la lame de cellophane une conductibilité suffisante, il suffit de la plonger (pendant 1/2 h par exemple) dans une solution étendue à 10 pour 100 d'acide sulfurique commercial; après séchage, la résistance d'une telle lame, serrée entre deux électrodes métalliques, est de l'ordre d'une fraction de mégohm pour une surface de 1 cm²; la cellophane ainsi traitée peut perdre sa transparence après un usage prolongé, mais il est facile de la remplacer. Les propriétés électriques du contact diffèrent un peu de celles observées avec une électrode métallique; ainsi, le passage du courant fait augmenter la résistance de contact quelle que soit la polarité, plus fortement toutefois lorsque l'électrode est anode; la résistance de contact est d'ailleurs particulièrement élevée et la discontinuité du potentiel est peu différente de la d.d.p. appliquée entre les électrodes, même lorsque l'électrode est cathode, sauf après utilisation prolongée d'une tension un peu élevée (dans ce cas, la discontinuité du potentiel sur l'anode métallique finit par devenir importante); enfin, la f.c.é.m. de polarisation atteint des valeurs plus élevées (une vingtaine de volts par exemple) qu'avec une électrode métallique.

Les cellules à l'oxyde mercurique peuvent encore être utilisées comme *couples photoélectriques*, analogues aux couples photoélectriques au sélénium ou à l'oxyde cuivreux, dont l'utilisation est maintenant répandue. En l'absence de tension auxiliaire, l'éclairement de l'électrode produit en effet une d.d.p. photoélectrique ou plus exactement, modifie la d.d.p. (de l'ordre du volt) qui existe normalement entre les électrodes par suite de leur dissymétrie. Ces photopotentiels ont été observés avec un certain nombre de substances [molybdénite, divers sulfures d'argent (5)]. Avec l'oxyde mercurique, le photopotentiel est positif, c'est-à-dire que le courant qu'il peut produire si l'on met la cellule en court-circuit va de la substance vers l'électrode éclairée (les photopotentiels sont au contraire négatifs avec le sélénium ou l'oxyde cuivreux).

J'ai essayé d'utiliser d'autres sels ou oxydes métalliques agglomérés; je n'ai jusqu'à présent trouvé qu'un seul corps, la litharge, qui possède les mêmes propriétés que l'oxyde mercurique.

c. **Dispositifs expérimentaux.** — La figure 3 représente une des cellules utilisées; l'oxyde mercurique (jaune ou rouge) est comprimé à l'aide d'une presse à pastiller dans un moule cylindrique en ébonite (section : 1 cm²); sur la lame de cellophane qui sert d'électrode appuie la grille métallique G maintenue par l'anneau de laiton A vissé dans l'ébonite. L'électrode opposée est en mercure. Un galvanomètre sensible à 10^{-9} A et un électromètre à quadrants permettent de mesurer le courant à travers la substance ou la d.d.p. photoélectrique entre les électrodes.

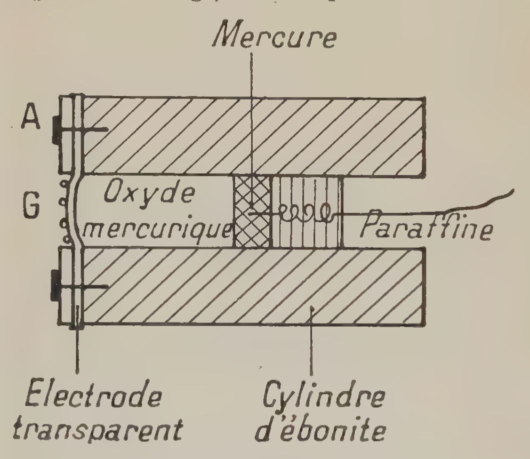


Fig. 3.

Les lampes électriques utilisées comme source de lumière blanche ont été comparées à des étalons secondaires du Laboratoire central d'Électricité.

(2) DÉCHÊNE, *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **198**, p. 1021.
(3) DÉCHÊNE, *Journal de Physique*, 1939, **10**, p. 124 et 195.
(4) *Thèse*, Paris, 1934, p. 31.

(5) ATHANASIU, *Journal de Physique*, 1934, **5**, p. 85 et 132.

II. Étude expérimentale des cellules à l'oxyde mercurique.

a. **Influence du temps de passage du courant. Courant d'obscurité et courant d'éclairement.** — L'oxyde mercurique, maintenu sous tension dans l'obscurité, est traversé par le courant i_0 (*courant d'obscurité*); sous l'action d'un flux lumineux qui fait diminuer la résistance de contact sur l'électrode transparente, le courant prend une valeur supérieure $i = i_0 + i_e$ (i = *courant total*; i_e = *courant d'éclairement*).

Lorsque la tension électrique reste appliquée à la cellule, le courant d'obscurité diminue par suite des variations des résistances de contact et de la f.c.é.m. de polarisation; il est curieux de remarquer que le courant d'éclairement ne subit au contraire que de faibles modifications.

Exemple. — Cellule HgO jaune; tension : 4 V (électrode transparente anode); éclairement : 20 lux en lumière blanche.

Temps de passage du courant.	Courant d'obscurité (10^{-7} A).	Courant d'éclairement (10^{-7} A).
5 minutes......	6,4	1,84
15 —	1,1	1,84
1 heure........	0,56	1,84
2 —	0,27	1,90
5 —	0,13	1,75

Toutefois, le courant d'éclairement n'est à peu près constant que lorsque la discontinuité du potentiel sur l'électrode transparente ne varie pas sensiblement; il n'en est plus ainsi aux tensions élevées si l'électrode transparente est cathode, car la discontinuité du potentiel sur l'électrode opposée finit par atteindre une valeur importante (p. 113).

Pour les mesures du courant d'éclairement, il est préférable d'attendre un temps suffisant (1 h par exemple) après l'établissement de la tension, de façon que le courant d'obscurité soit faible et ne subisse plus que des variations très lentes.

b. **Influence de la durée de l'éclairement. Traînage.** — Le courant d'éclairement s'établit progressivement lorsque la cellule reçoit un flux lumineux; il atteint sa valeur limite après un temps variable (1 sec à 1 min), d'autant plus court que la tension utilisée est plus élevée et l'éclairement plus intense; quand la cellule est remise à l'obscurité, le retour à zéro du courant d'éclairement est encore plus lent.

Exemple. — Les courbes de la figure 4 représentent la variation du courant d'éclairement pour une cellule d'oxyde mercurique jaune (tension : 4 V, électrode transparente cathode) recevant pendant 5 min un éclairement en lumière blanche de 2,2 lux (courbe *a*) ou 80 lux (courbe *b*).

Lorsque l'éclairement est assez intense (*fig.* 4, courbe *b*), le courant diminue après avoir passé par un maximum. La diminution doit être attribuée au passage du courant et non à une fatigue photoélectrique de la substance; si, en effet, la cellule

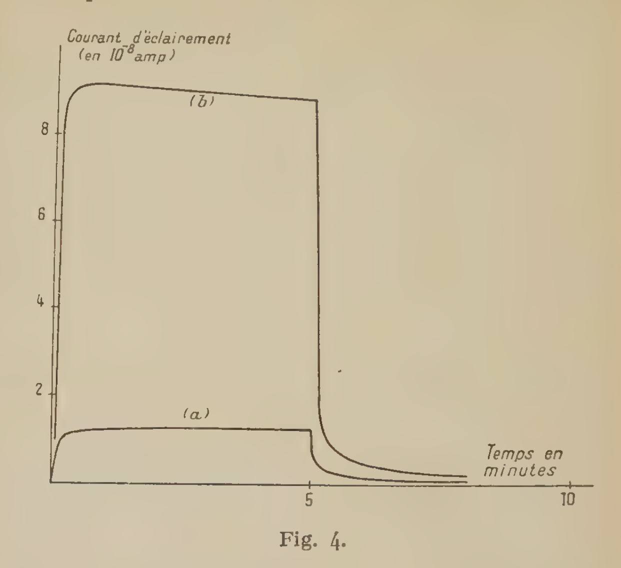


Fig. 4.

restant constamment éclairée, on n'établit la tension que de temps en temps pendant une durée assez courte, le courant observé garde la même intensité. Il faut d'ailleurs éviter de soumettre les cellules à des éclairements intenses et prolongés, après lesquels le retour à sa valeur normale du courant d'obscurité est toujours très long (parfois plus de 1 h).

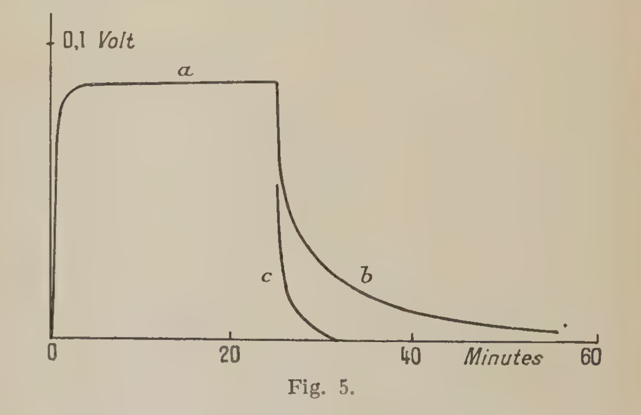


Fig. 5.

On constate de même que la d.d.p. photoélectrique d'un couple à l'oxyde mercurique ne prend sa valeur limite qu'au bout d'un certain temps (rarement moins de 1 min) qui décroît quand on augmente l'éclairement; quand on diminue ou quand on supprime le flux lumineux qui tombe sur l'électrode, la variation de la d.d.p. photoélectrique est lente, surtout après un éclairement prolongé.

Exemples. — 1° Figure 5; oxyde mercurique rouge.

Courbe a : Apparition de la f.é.m. photoélectrique pour un éclairement de 20 lux en lumière blanche.

Courbe b : Diminution de la f.é.m. lorsque l'éclairement est supprimé après 25 min.

Courbe c : Diminution de la f.é.m. lorsque l'éclairement n'a duré que 10 sec.

2° Figure 6; même cellule.

a. Éclairement : 20 lux (lumière blanche);
b. Obscurité;
c. Éclairement : 5 lux;
d. Éclairement : 20 lux.

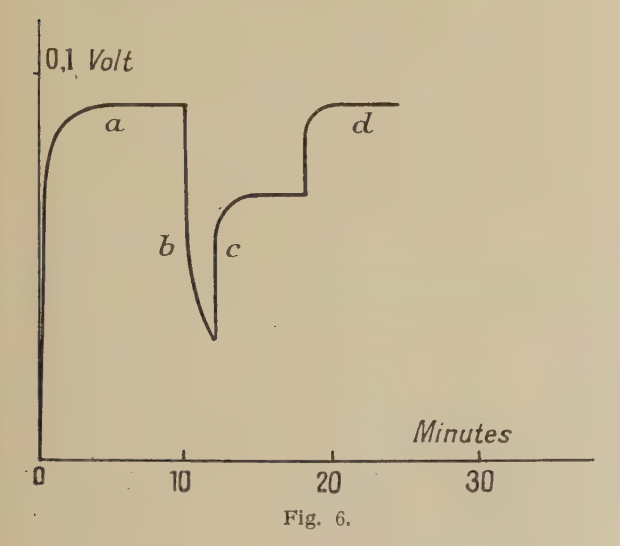


Fig. 6.

c. **Influence de l'intensité de l'éclairement.** — La figure 7 représente, pour différentes tensions, la variation du courant d'éclairement i_e avec le flux lumineux φ. Il n'y a proportionnalité que pour des éclairements très faibles; i_e croît ensuite moins vite que φ; la variation peut souvent, dans un intervalle étendu, être représentée d'une manière satisfaisante par une formule empirique de la forme $i_e = a\varphi^n$, le coefficient n pouvant dépendre de la nature de la lumière incidente (ainsi, pour une cellule à HgO jaune, on a trouvé $n = 0,87$ pour la radiation jaune du mercure et $n = 0,70$ pour la radiation indigo).

Quand le courant d'éclairement augmente, la chute de potentiel dans la masse et sur l'électrode en mercure s'accroît; la discontinuité sur l'électrode transparente diminue; cette diminution ne suffit pas à expliquer la variation rapide de la sensibilité $\frac{i_e}{\varphi}$ de la cellule, car elle ne devient importante que pour des éclairements intenses.

Exemple. — Cellule HgO jaune; tension : 4 V; électrode transparente anode. Chute de potentiel dans la masse et sur l'électrode en mercure.

Dans l'obscurité	0,09 V
Eclairement de 2,2 lux	0,12 V
Eclairement de 80 lux	0,31 V

De même, la f.é.m. photoélectrique d'un couple à l'oxyde mercurique est proportionnelle au flux lumineux pour des éclairements très faibles (une fraction de lux), mais elle augmente ensuite de plus en plus lentement.

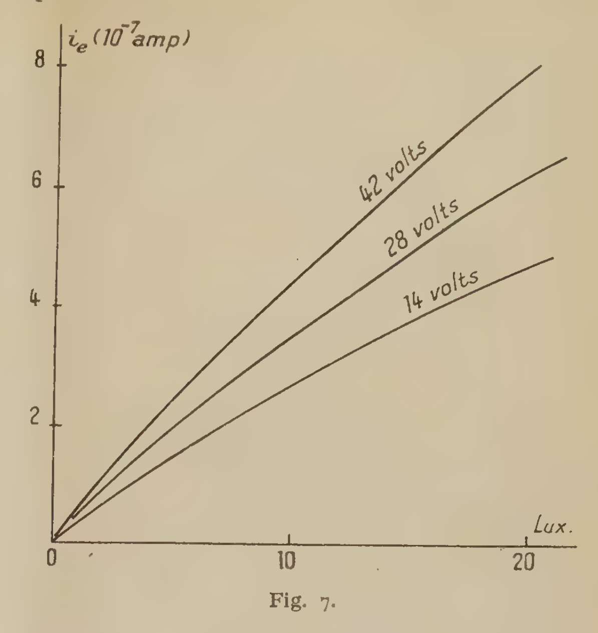


Fig. 7.

Exemple. — Couple à l'oxyde mercurique rouge, lumière blanche.

Eclairement (lux).	F. é. m. photoélectrique (V).
0,05	0,0040
0,25	0,016
1,0	0,039
5	0,072
100	0,126
2000	0,172

Pour les très faibles éclairements, les d.d.p. photoélectriques sont considérablement plus grandes que pour les couples au sélénium ou à l'oxyde cuivreux (100 fois environ); pour les éclairements intenses, les résultats sont au contraire du même ordre de grandeur.

d. **Influence de la tension appliquée à la cellule.** — Les résultats expérimentaux utilisés pour la construction de la figure 7 sont encore représentés sous une autre forme par la figure 8; cette figure indique, pour divers flux lumineux, la variation du courant d'éclairement avec la d.d.p. appliquée à la cellule; on voit qu'il y a d'abord proportionnalité, puis le courant augmente moins vite que la tension. La figure 9 représente, pour une cellule recevant un éclairement de 9 lux, les variations du courant d'obscurité i_o (courbe 1), du courant d'éclairement i_e (courbe 2) et du courant total i (courbe 3); il faut remarquer que la caractéristique d'une cellule fortement éclairée (courbe 3) n'a plus la même allure que la caractéristique normale d'une cellule dans l'obscurité (courbe 1).

La figure 10 représente de même, pour les faibles tensions, les variations des courants i_o, i_e, i (éclairement : 500 lux); la longueur OA représente

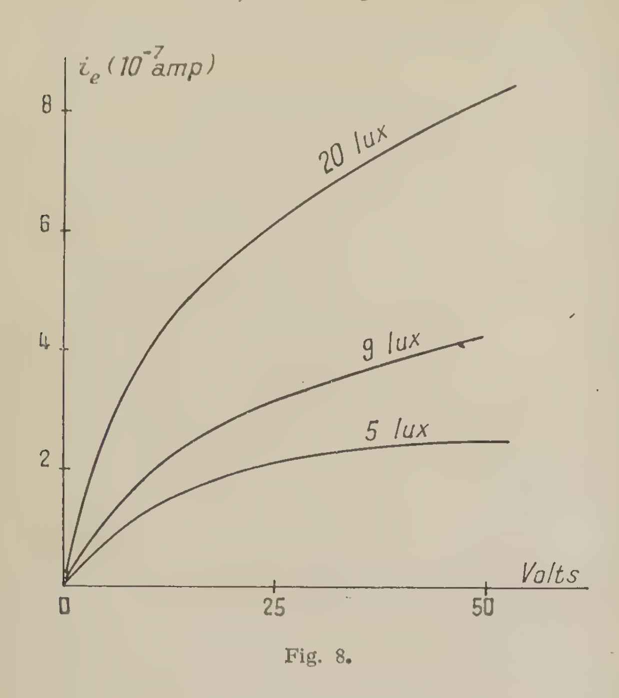


Fig. 8.

la f.é.m. de la cellule dans l'obscurité, due à la dissymétrie des électrodes; OA′ est la f.é.m. de la cellule éclairée; AA′ = f.é.m. photoélectrique.

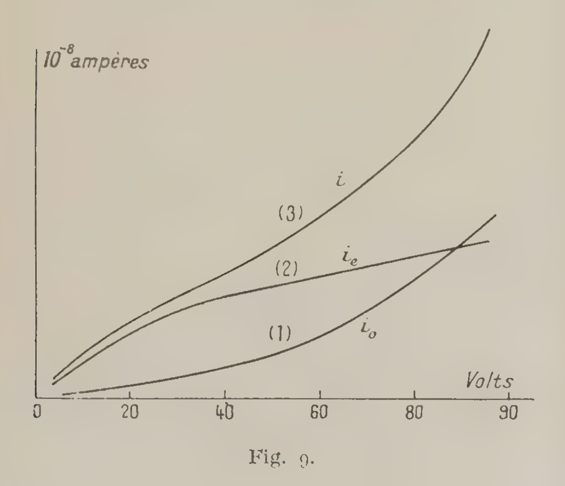


Fig. 9.

e. **Influence de la résistivité de la substance et de la température.** — La résistivité d'un sel ou d'un oxyde aggloméré dépend de la température, du degré d'humidité de la poudre utilisée, de la pression exercée; elle augmente, comme on l'a déjà indiqué, pendant les premières semaines qui suivent la compression.

Lorsque la résistivité de l'oxyde mercurique augmente, le courant d'éclairement diminue.

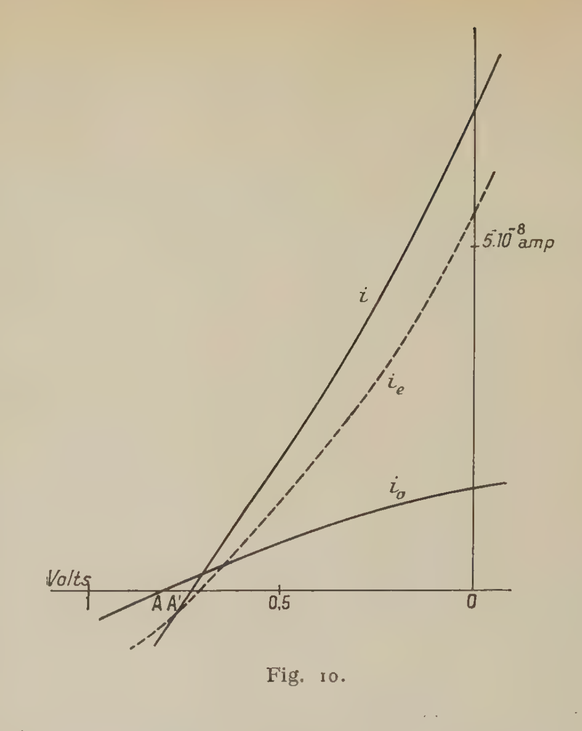


Fig. 10.

Exemple. — La figure 11 indique, pour divers temps écoulés depuis la compression de l'oxyde

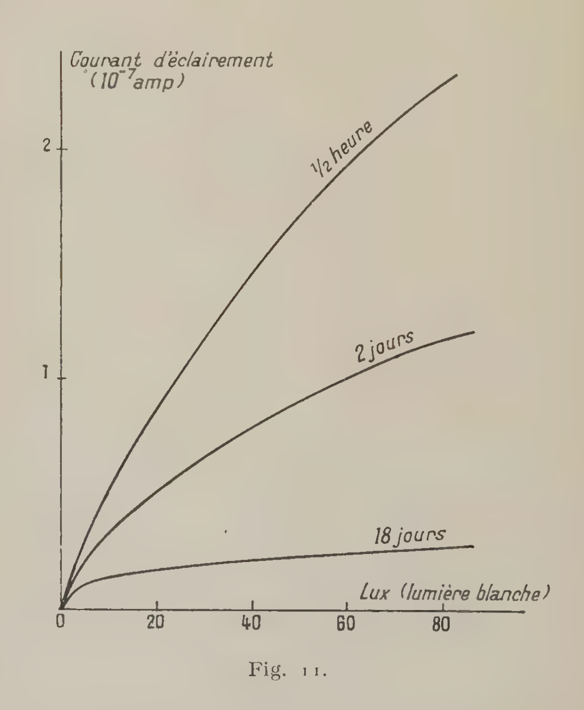


Fig. 11.

mercurique, la variation du courant en fonction de l'éclairement; on voit que la diminution est surtout accusée pour les éclairements intenses.

Au contraire, la f.é.m. photoélectrique d'un couple à l'oxyde mercurique augmente progressivement pendant que la résistivité de la substance s'accroît.

Exemple. — Figure 12, couple HgO rouge; variation de la f.é.m. photoélectrique avec l'éclairement un jour, puis un mois après la compression de la substance.

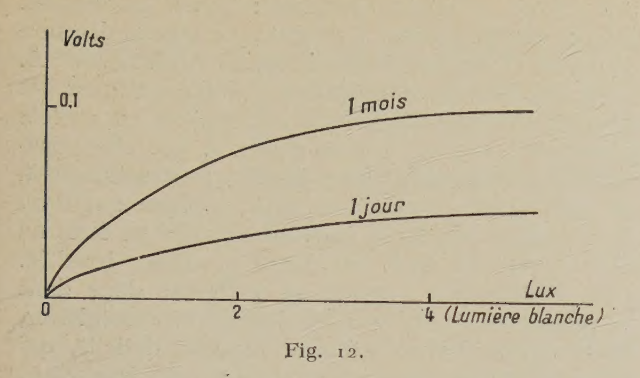


Fig. 12.

Les phénomènes de traînage que présentent les cellules et les couples photoélectriques à l'oxyde mercurique sont plus importants avec les cellules de forte résistivité.

Une élévation de température de quelques degrés accroît nettement les courants d'obscurité et d'éclairement à travers une cellule à l'oxyde mercurique.

Exemple. — Cellule à l'oxyde mercurique rouge (éclairement en lumière blanche).

Température.	Courant d'obscurité. (10^{-8} A).	Courant d'éclairement (10^{-8} A). 6 lux.	80 lux.
21°......	0,82	0,27	3,4
41°......	2,2	0,44	4,6

f. **Répartition spectrale de la sensibilité.** — Les cellules à l'oxyde mercurique ont leur maximum de sensibilité dans le spectre visible, vers $\lambda = 0{,}54\ \mu$. Du côté des grandes longueurs d'onde, la sensibilité diminue très vite et devient nulle dans le rouge, vers $\lambda = 0{,}7\ \mu$; au contraire, la sensibilité se prolonge assez loin dans l'ultraviolet. La sensibilité, exprimée en *ampères par watt* ou en *volts par watt* suivant qu'on mesure un courant d'éclairement ou une d.d.p. photoélectrique, ne peut être définie avec précision que pour les faibles éclairements, lorsque la proportionnalité au flux lumineux reçu par la cellule reste réalisée. La figure 13 (courbe *a*) représente la sensibilité énergétique pour les faibles éclairements d'une cellule à l'oxyde jaune de mercure avec tension auxiliaire de 4 V, l'électrode transparente étant anode. Pour les mesures, la cellule est placée derrière une fente éclairée par la radiation monochromatique étudiée. Pour obtenir la région MN de la courbe, on a déplacé la fente dans le spectre d'une lampe à incandescence; la répartition de l'énergie dans ce spectre a été calculée à l'aide des tables de Fabry en admettant, pour la température de couleur de la lampe, la valeur 2 740°. Pour la portion MP de la courbe, on a utilisé les raies visibles et ultraviolettes d'une lampe à vapeur de mercure à enveloppe de quartz; l'intensité des raies a été déterminée en remplaçant la cellule étudiée par un couple photoélectrique au sélénium dont la sensibilité spectrale était connue. On voit que la sensibilité devient faible dans l'ultraviolet vers $0{,}24\ \mu$. Cette limite doit être attribuée à l'absorption de l'électrode de cellophane.

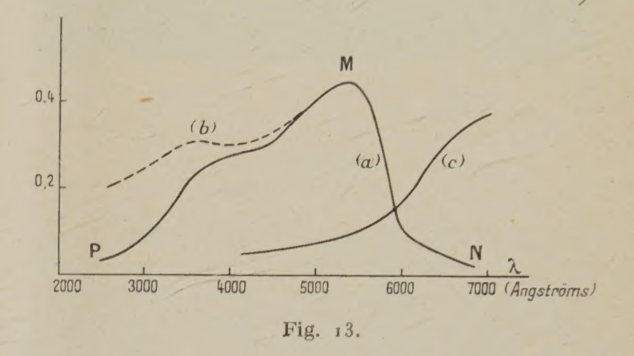


Fig. 13.

La figure 14 représente, en fonction de la longueur d'onde, le coefficient de transparence d'une lame en cellophane ordinaire d'épaisseur 0,125 mm (courbe *a*) et de la même lame rendue conductrice par traitement à l'acide sulfurique (courbe *b*); les

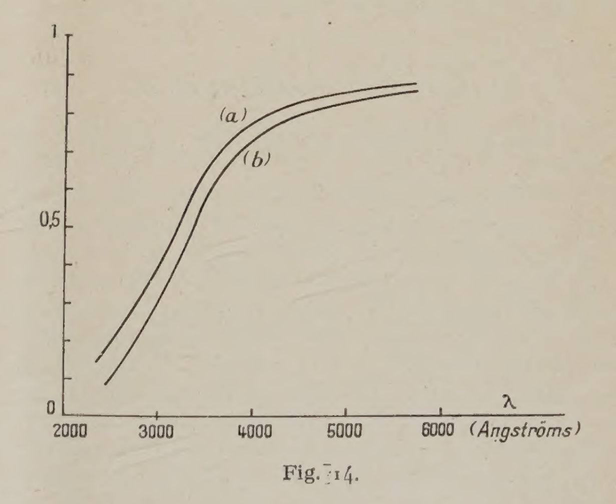


Fig. 14.

mesures ont été faites en interposant la lame étudiée devant un couple au sélénium sur lequel on fait tomber successivement les diverses radiations de l'arc au mercure; on voit que l'absorption, importante vers 3 500 Å, devient quasi totale vers 2 300 Å; ces résultats sont confirmés par l'examen du spectre d'absorption de la cellophane dans l'ultraviolet représenté par la figure 15 [6] (cliché A : spectre

[6] Je dois remercier M. Collet qui, disposant d'une installation pour l'étude de l'absorption de divers liquides dans l'ultraviolet, a bien voulu réaliser pour moi ce spectre d'absorption.

ultraviolet d'un tube à hydrogène; cliché B : même spectre avec interposition de la lame de cellophane; cliché C : arc au mercure).

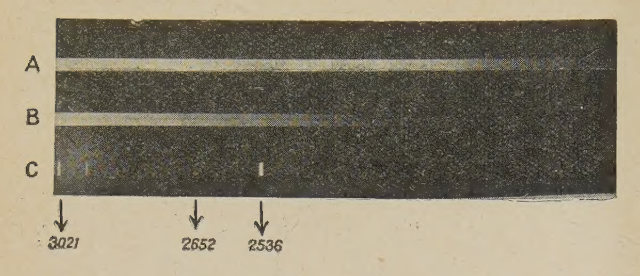


Fig. 15.

La courbe *b* de la figure 13 représente la sensibilité spectrale de la cellule à oxyde mercurique, corrigée de l'absorption par la lame de cellophane.

Enfin, sur la figure 13, la courbe *c* indique, en fonction de la longueur d'onde, le coefficient de transparence d'une couche mince d'oxyde jaune de mercure (masse par centimètre carré : 0,005 g); on constate que le maximum de sensibilité coïncide sensiblement avec la région spectrale où la courbe d'absorption présente une courbure accusée; c'est un résultat qu'on a observé fréquemment dans les phénomènes de photoconductivité.

III. Considérations théoriques.

a. **Nature photoélectrique des phénomènes observés.** — Les phénomènes observés doivent bien être attribués à un effet direct de la lumière et non à un échauffement de l'oxyde mercurique dans une couche superficielle au contact de l'électrode. On a vu en effet (p. 117) que les cellules ne sont pas sensibles à l'infrarouge; l'interposition d'une cuve d'eau entre la cellule et une lampe à incandescence ne modifie presque pas le courant d'éclairement. La f.é.m. d'origine thermoélectrique, obtenue par exemple en plaçant dans l'obscurité une lame métallique chaude à quelques centimètres de la cellule, a d'ailleurs le sens opposé aux f.é.m. photoélectriques.

Il y a donc, sous influence de la lumière, modification des propriétés électriques de l'oxyde mercurique dans la couche mince où la lumière est absorbée; si l'hypothèse est exacte, l'oxyde mercurique pris sous faible épaisseur doit être photoconductif. La vérification en a été faite de la manière suivante : l'oxyde, délayé dans un peu d'eau, est étendu sur une lame de verre, puis desséché; les deux électrodes métalliques, collées sur la substance ont une grande surface pour que les résistances au contact soient faibles par rapport à la résistance ohmique; deux écrans préservent les électrodes du flux lumineux incident; les variations observées du courant, d'ailleurs faibles, même pour des éclairements intenses sont donc attribuables à une modification de la résistance ohmique de l'oxyde.

Exemple. — Surface irradiée : 4 cm²; éclairement intense par une lampe à mercure en quartz distante de 40 cm : le courant passe de $2{,}7.10^{-9}$ A à $3{,}0.10^{-9}$ A.

On sait que les modifications photoélectriques des isolants et semi-conducteurs sont classés en « effets primaires » et « effets secondaires ». Les effets primaires, pratiquement sans inertie, sont attribués à un effet photoélectrique interne, chaque quantum de la lumière incidente pouvant extraire un électron d'un atome ou d'un ion de la substance irradiée. Une modification progressive s'effectue donc dans la masse et il en résulte des effets secondaires, souvent complexes et d'interprétation difficile, qui ont une inertie considérable. Le traînage important que présentent les cellules à l'oxyde mercurique montre que les phénomènes observés doivent être attribués à des effets secondaires dans la couche mince voisine de l'électrode; au contraire, l'absence d'inertie dans les couples photoélectriques au sélénium ou à l'oxyde cuivreux fait attribuer le courant obtenu à un effet primaire de la lumière incidente, les photoélectrons émis dans la couche superficielle de la substance étant aussitôt captés par l'électrode; l'étude de l'absorption de l'oxyde mercurique (*fig.* 13, courbe *c*) montre que les photoélectrons primaires sont libérés dans une épaisseur de l'ordre de 1/10ᵉ de millimètre; mais, la structure microcristalline de la substance gêne leur déplacement et une infime fraction seulement de ces électrons peut seule parvenir directement à l'électrode.

b. **Hypothèses sur le mécanisme des phénomènes.** — *Rappel de l'interprétation des résistances de contact.* — Pour essayer de préciser davantage le mécanisme des phénomènes, il faut rappeler d'abord comment peut s'interpréter l'existence d'une résistance de contact entre un semi-conducteur et une électrode [7]. Le passage d'un courant nécessite la formation d'un champ électrique intense E_0 à la surface de séparation; dans une couche mince du semi-conducteur, le champ électrique E varie donc depuis E_0 jusqu'à une valeur faible; en chaque point de cette couche se forme une charge spatiale dont la densité ρ est donnée par la formule

$$K\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = 4\pi\rho$$

(K = constante diélectrique de la substance; x = distance à l'électrode) et la charge électrique totale par unité de surface de contact est

$$\sigma = \int \rho\,\mathrm{d}x = \frac{KE_0}{4\pi}.$$

(7) DÉCHÊNE, *Thèse*, Paris, 1934, p. 39; *Journal de Physique*, 1939, **10**, p. 199.

Si l'on admet pour simplifier que ρ garde une valeur constante sur une épaisseur d, on obtient

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \frac{4\pi\rho}{K}, \qquad E_0 = \frac{4\pi\rho}{K}\,d;$$

la discontinuité du potentiel sur l'électrode est

$$v = \int E\,\mathrm{d}x = E_0\,\frac{d}{2} = \frac{KE_0^2}{8\pi\rho},$$

et la capacité du contact par unité de surface est

$$C = \frac{\sigma}{v} = \frac{K}{2\pi d}.$$

Modifications de résistances de contact par action d'un flux lumineux. — J'ai déjà signalé (p. 113) que la capacité de contact est d'autant plus grande que le semi-conducteur est moins résistant; les formules précédentes montrent donc que, lorsque la résistivité de la substance devient plus faible, l'épaisseur d dans laquelle se produit un champ électrique intense diminue, tandis que la densité spatiale ρ et le champ électrique E_0 augmentent (pour une même valeur de v); l'accroissement de E_0 entraîne une variation du courant i qui traverse la surface du semi-conducteur et, par suite, une diminution de la résistance de contact. C'est ainsi que s'interprète l'action d'une élévation de température [8]; il est normal que l'accroissement de conductibilité du milieu résultant des effets photoélectriques secondaires produise un effet semblable.

Dans l'oxyde mercurique, la conductibilité est ionique, comme le montre l'apparition des phénomènes d'électrolyse lorsque le passage du courant est suffisamment prolongé [9]. L'hypothèse la plus simple serait d'admettre que les effets photoélectriques secondaires augmentent la dissociation ionique au voisinage de l'électrode transparente. Toutefois, il faut remarquer que lorsque la résistance de contact a été abaissée par une élévation momentanée de température, elle ne reprend sa valeur normale que très lentement, après plusieurs heures au moins; au contraire, après l'action d'un éclairement peu prolongé, le traînage ne dépasse pas en général quelques minutes; de plus, on a fait observer que la caractéristique d'un contact éclairé n'a pas la forme normale (p. 116, *fig.* 10). Ces divers faits suggèrent que la conductibilité supplémentaire provoquée par l'action de la lumière n'a pas la même nature que la conductibilité normale de l'oxyde mercurique; on peut admettre qu'elle est électronique.

Rappelons comment peut se produire cette libération d'électrons par effet secondaire de photoconductivité. Adoptons les idées de Wilson, qui constituent les seules bases théoriques permettant actuellement d'expliquer la conductibilité électronique d'un semi-conducteur; seuls, les électrons des couches profondes dans un cristal sont rattachés à un atome déterminé; les niveaux d'énergie que peuvent occuper les autres électrons forment une série de bandes, chacune d'elles contenant un grand nombre de niveaux très voisins. Soit B la bande la plus élevée contenant des électrons à basse température (*fig.* 16); les niveaux de cette bande et des bandes inférieures sont entièrement occupés; aucune modification dans la répartition de l'énergie entre les divers électrons n'est possible; le milieu est isolant. Quant la température s'élève, quelques électrons peuvent passer dans la bande supérieure vide B′ et la conductibilité électrique apparaît; si Φ est la largeur de la bande interdite séparant B et B′, la concentration des électrons de B′ est liée à la température T par la relation $n = n_0\,e^{-\frac{\Phi}{2kT}}$ (k = constante de Boltzmann); le calcul montre que n reste négligeable à la température ordinaire lorsque Φ atteint une valeur voisine de 2 eV (pour l'oxyde mercurique, le seuil de l'effet photoélectrique, vers 0,7 μ (p. 117), correspond à Φ = 1,8 eV environ); la substance ne peut alors posséder qu'une conductibilité ionique. L'effet primaire de photoconductivité consiste dans le transport d'électrons à travers l'intervalle interdit Φ; les centres modifiés par le départ d'un électron forment des hétérogénéités dans le réseau cristallin et il leur correspond des niveaux isolés tels que b (*fig.* 16) dont le nombre s'accroît sous l'action de la lumière jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint; si l'intervalle φ qui sépare b de la bande B′ est assez faible, le passage d'électrons à B′ devient facile et ainsi apparaît une photoconductivité secondaire de nature électronique qui subsistera dans l'obscurité tant que les niveaux b n'auront pas disparu. Fowler [10], en envisageant le mécanisme qui vient d'être décrit, a montré que la réalisation d'un état d'équilibre est d'autant plus lent que cet équilibre correspond à une plus

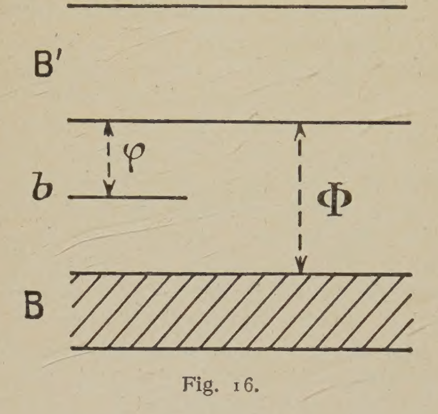


Fig. 16.

(8) DÉCHÊNE, *Thèse, loc. cit.*, p. 30.
(9) DÉCHÊNE, *Thèse*, p. 25.
(10) *Proceedings Roy. Soc.*, London, 1933, A, **141**, p. 66.

faible concentration électronique dans B′; ces conclusions sont en accord avec les faits expérimentaux; on a indiqué en effet (p. 114) que le traînage diminue quand on augmente l'éclairement, tandis que le retour au zéro du courant d'éclairement lorsque le flux incident est supprimé est particulièrement lent.

Variation de la d. d. p. photoélectrique avec éclairement. — On peut s'étonner d'observer que, dès que l'éclairement a atteint quelques lux, la d.d.p. photoélectrique ne varie plus que lentement (p. 115), alors que la résistance de contact continue à diminuer; ce résultat s'interprète cependant aisément si l'on admet les hypothèses de Wilson; les calculs montrent en effet ([11]) que, en première approximation, l'équilibre entre un métal et un semi-conducteur s'établit de telle sorte que le sommet de la distribution de Fermi dans les niveaux énergétiques des électrons du métal se place au milieu de l'intervalle interdit au-dessous de la bande de conductibilité B′ (intervalle φ dans le cas considéré); dès que la conductibilité attribuable aux électrons transportés de b à B′ sera prépondérante, la d.d.p. de contact sera donc sensiblement indépendante de la concentration des niveaux b.

IV. Applications possibles des cellules à l'oxyde mercurique.

a. **Cellules à résistance de contact.** — Les cellules à oxyde mercurique à « résistance de contact » sont basées sur la variation du courant d'éclairement avec le flux lumineux qui tombe sur la cellule. Elles doivent être utilisées avec une tension auxiliaire de quelques volts, car, pour des tensions plus élevées, le courant d'obscurité augmente beaucoup; il est préférable de prendre l'électrode transparente comme anode et d'attendre, avant de commencer les mesures, un temps suffisant (1/2 h par exemple) afin que le courant d'obscurité soit faible et ne varie plus que très lentement. La sensibilité obtenue dans ces conditions en lumière blanche (quelques dizaines de microampères par lumen) est du même ordre de grandeur que pour les cellules photoémissives et un peu plus faible que celle des couples photoélectriques au sélénium ou à l'oxyde cuivreux. En réalité, les cellules à l'oxyde mercurique peuvent mesurer de faibles flux lumineux, car leur grande résistance permet l'utilisation d'un appareil très sensible; par exemple, en mesurant à l'électromètre la chute de potentiel dans une résistance liquide de 300 mégohms, j'ai obtenu une déviation appréciable pour un flux de 10^{-6} lumen.

Résumons les avantages et inconvénients de ce type de cellules.

Avantages. — Construction très simple, prix de revient insignifiant, sensibilité satisfaisante s'étendant assez loin dans l'ultraviolet.

Inconvénients. — Existence d'un courant d'obscurité, traînage (peu important pour les cellules de faible résistivité), impossibilité de suivre des variations du flux lumineux qui ne soient pas très lentes, absence de sensibilité dans l'infrarouge, non-proportionnalité du courant au flux lumineux, variation de la sensibilité au cours du temps.

Les inconvénients de ces cellules les rendent donc peu pratiques pour les mesures quantitatives; par contre, elles peuvent rendre les mêmes services que les autres types de cellules pour des usages qualitatifs (dispositifs de barrage par exemple) en utilisant de la lumière visible ou de l'ultraviolet.

b. **Couples photoélectriques à l'oxyde mercurique.** — Dans les couples photoélectriques à l'oxyde mercurique, étant donnée la grande résistance de la substance, il est plus précis de mesurer directement la d.d.p. photoélectrique avec un électromètre sensible plutôt que le courant que peut produire cette d.d.p. en fermant la cellule sur un galvanomètre (comme on le fait toujours pour les couples au sélénium ou à l'oxyde cuivreux).

Remarquons que la d.d.p. photoélectrique dépend de l'éclairement de la cellule et non de la surface; pour mesurer un faible flux lumineux, il y a intérêt à la concentrer sur un couple de faible surface. Un électromètre à quadrants sensible permet de mesurer une d.d.p. de l'ordre du millivolt, qui correspond à un éclairement de 10^{-2} lux environ en lumière blanche (p. 115); une cellule de 1 cm² de surface permet donc de mesurer un flux de 10^{-6} lumen; avec une cellule de 1 mm², on pourrait mesurer un flux de 10^{-8} lumen. Il semble qu'aucun type de cellules ne donne une sensibilité aussi élevée sans amplification. On a vu que cette forte sensibilité ne s'obtient que pour des éclairements ne dépassant pas une fraction de lux.

Mais les couples à l'oxyde mercurique ne permettent d'évaluer que des flux de valeur constante ou ne variant que lentement et il faut attendre un temps suffisant, parfois plusieurs minutes, pour que l'équilibre soit atteint.

([11]) Wilson, *Proceedings Roy. Soc.*, London, 1932, A, **132**, p. 491.

Manuscrit reçu le 10 juillet 1939.